

# 極低炭素鋼スラブの表面品質に及ぼす モールドフラックス塩基度の影響

花尾 方史\*・川本 正幸\*

Influence of Mold Flux Basicity to the Surface Quality of Ultra-Low-Carbon Steel Slabs

Masahito HANAO and Masayuki KAWAMOTO

**Synopsis** : Mold flux has a large influence to the surface quality of ultra-low-carbon steel slabs. Especially, its involvement in the continuous casting mold must be prevented in order to reduce inclusions in the surface layer of the slabs. In this work, experimental continuous cast with the pilot caster was conduct and the influence of mold flux basicity to the surface quality of the slabs was researched.

Spherical inclusions, which existed in the surface layer of the slabs and were considered to be caused by the involvement of molten flux in the mold, decreased in number or size, with the increase of mold flux basicity.

The effect by the basicity could be explained in terms of interfacial tension or wettability between mold flux and molten steel. Thus, the number and the size of spherical inclusions decreased with the increase of interfacial tension and contact angle of molten flux on the surface of molten steel. This effect was considered to be larger than that by the viscosity or density of mold flux.

**Key words**: continuous casting; ultra-low-carbon steel; mold flux; inclusion; involvement; interfacial tension; wettability; contact angle; viscosity; density; basicity.

## 1. 緒言

連続鋳造の鋳型内において、溶鋼中に巻き込まれたモールドフラックスが凝固殻に捕捉されると、それは非金属介在物（以下、単に介在物）としてスラブ表層に残存し、その清浄性を低下させる<sup>1)</sup>。この介在物は、熱間圧延あるいは冷間圧延時のスラブ表面に生じる疵の原因となるため、その低減が望まれる<sup>2)</sup>。特に、自動車用の薄板材料である極低炭素鋼スラブにおいて、その要求が厳しい<sup>3)</sup>。

本研究では、極低炭素鋼鋳造時のモールドフラックスの巻き込みについて、試験連続鋳機を用いた連続鋳造により、実験的な調査を行った。

鋳型内で起こるモールドフラックスの巻き込みとして、以下の現象が挙げられている。

- (1) 鋳型短辺面から反転した溶鋼表面流によるモールドフラックス溶融層の削り込み<sup>4)</sup>
- (2) 溶鋼表面に生じた渦の先端部のちぎれ<sup>5)</sup>
- (3) 浸漬ノズルに沿って浸入した溶融層の吐出流による剪断<sup>6)</sup>

これらの物理的な現象に対するモールドフラックスの操作因子としては、溶鋼との密度差<sup>4,5)</sup>、粘性<sup>4)</sup>、溶鋼との界面張力<sup>4)</sup>があり、これらを大きく、あるいは高くすることが、巻き込みを抑制するのに有効であると考えられている。

極低炭素鋼あるいは低炭素鋼の連続鋳造用として従来報

告されたモールドフラックスは<sup>7-11)</sup>、凝固点が1163~1413K、1573Kの粘度が0.08~0.41 Pa·sの各範囲内であり、潤滑性を重視しながら、巻き込みを抑制するために粘性を上昇させている指向が伺える。これらの物性を安定させるための組成として、塩基度（T. CaOのSiO<sub>2</sub>に対する質量濃度比）は0.78~1.04の範囲内に調整されており、これが一般的な範囲となっている。

一方、著者らは、亜包晶鋼スラブの表面縦割れの防止を目的とした塩基度1.8のモールドフラックスを報告した<sup>12)</sup>。これにより、鋼種の区別を除けば、モールドフラックス組成の利用可能な範囲が従来範囲を超え、高塩基度側へ拡大されたといえる。

本研究では、上述した塩基度の高いモールドフラックスを適用することを含め、極低炭素鋼のスラブ表層の清浄性に及ぼすモールドフラックス塩基度の影響について、実験的に調査した。そして、その影響に寄与するモールドフラックスの物理的因子について考察した。

## 2. 調査方法

### 2.1 連続鋳造

本研究の連続鋳造を試験連続鋳機を用いて実施した。その主な条件をTable 1に示す。試験連続鋳機は垂直型で、鋳型は幅800 mmおよび厚み100 mmのスラブ型である。2.5 ton

Table 1. Experimental conditions.

Item	Condition
Caster	Pilot caster of vertical type
Mold size	800mm wide and 100mm thick
Heat size	2.5 tons
Casting speed	1.8 m/min.
Molten steel	Ultra-low-carbon (Fe-0.0020%C-0.40%Mn-0.04%Al)
Submerged entry nozzle	Bifurcate and 45 deg. downward

Table 2. Specifications of mold flux.

Mold flux	Basicity	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	Na <sub>2</sub> O+F	Viscosity at 1573K	Solidification temp.
A	0.86	9 mass%	10 mass%	0.35 Pa·s	1293 K
B	1.1	7 mass%	7 mass%	0.26 Pa·s	1483 K
C	1.4	13 mass%	8 mass%	0.19 Pa·s	1460 K
D	1.8	4 mass%	20 mass%	0.04 Pa·s	1509 K
E	1.8	11 mass%	20 mass%	0.06 Pa·s	1437 K

の溶鋼を速度 1.8 m/min で鋳造した。溶鋼組成は、C 濃度を 0.002 mass% として Al 脱酸を施した、一般的な極低炭素鋼であり、各鋳造でほぼ一定とした。

鋳造に供したモールドフラックスの仕様を Table 2 に示す。モールドフラックスの塩基度を 0.86~1.8 の範囲で 4 水準に変化させた。1573K における粘度は 0.04~0.35 Pa·s の範囲内であり、概して、塩基度の上昇とともに粘度は低下した。凝固点は 1293~1509K の範囲とした。

## 2・2 スラブ表層の清浄性

スラブ表層に存在する介在物の個数により、その清浄性を評価した。

速度 1.8 m/min の定常状態で鋳造されたスラブにおいて、幅中央部の表層 10 mm を質量 1 kg 分だけ切り出し、清浄性を調査するための試料とした。この試料から、スライム抽出法により介在物を抽出して、光学顕微鏡を用いた観察により、それらの個数および大きさを評価した。そして、その結果をモールドフラックスの間で比較した。

## 2・3 界面物性値

モールドフラックスの巻き込みに及ぼす界面張力の影響に関する考察について後述するが、そのために必要な界面物性値として、溶鋼の表面張力およびモールドフラックスによる濡れ性（接触角）を静滴法により測定した。

静滴法による接触角の測定実験について、その概略を Fig. 1 に示す。Ar 雰囲気中において極低炭素鋼の溶鋼を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製で皿状の容器内で保持し、その表面上にモールドフラックスの静滴を存在させた。このとき、螺旋状の白金線により静滴を固定し、溶鋼表面上を移動しない様にした。その静滴を撮影した画像上において、見かけの接触角（以下、角度  $\alpha$ ）を測定した。ここで、白金線により静滴の輪郭が変化しても、角度  $\alpha$  の測定値が変化しないことを事前

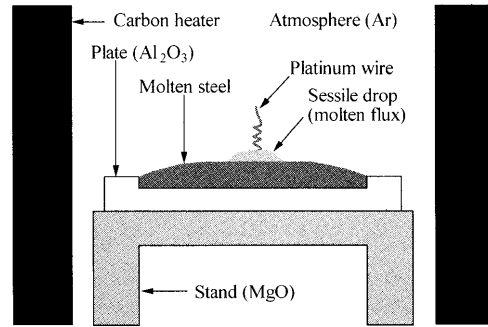


Fig. 1. An apparatus for the experiment of sessile drop method.

Table 3. Composition of molten steel for the experiment of sessile drop method (mass%).

C	Si	Mn	S	sol.Al
0.002	<0.01	0.40	0.010	0.09

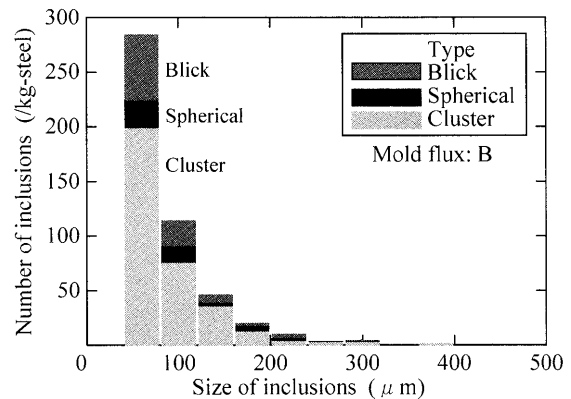


Fig. 2. Size and number of inclusions in the surface layer of a slab (in the case of mold flux B).

に確認した。モールドフラックスには A~D の 4 種類を用い、溶鋼には Table 3 に示す組成のものを共通に用いた。

溶鋼の表面張力を測定する場合は、Table 3 に示す組成の溶鋼を静滴として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製基板上に保持した。その静滴の輪郭および重量から、Bashforth および Adams の方法<sup>13)</sup>により、表面張力を評価した。

## 3. 結果

### 3・1 介在物の形態

一例として、モールドフラックス B を用いて鋳造したスラブの表層から得られた介在物の形態、個数および大きさを Fig. 2 に示す。クラスター、球状および塊状の各形態を示す介在物が存在した。これらの大きさは数十  $\mu\text{m}$  から、大きなもので 800  $\mu\text{m}$  程度に及んだ。

上述の形態のうち、クラスターは脱酸生成物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また、いくつかの球状介在物について組成を分析した結果、Ca-Si-Al-O 系が主体であり、その形態および組成から、球状介在物は、モールドフラックスが

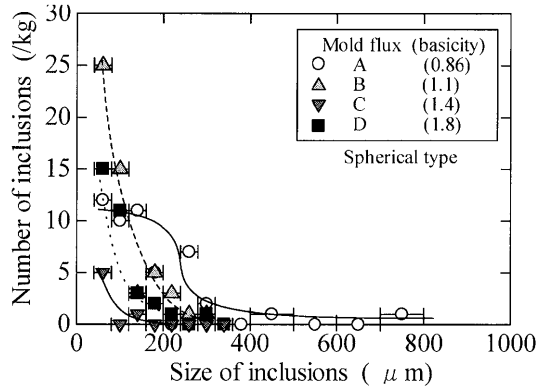


Fig. 3. Comparison of the size distribution of spherical inclusion among the mold flux.

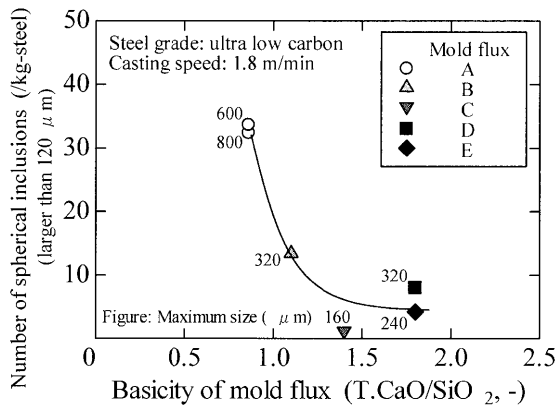


Fig. 4. Relation between basicity of mold flux and the number of spherical inclusions in the surface layer of a slab.

鋳型内において巻き込まれたものが主体であるとみなした。

### 3・2 球状介在物個数の比較

球状介在物の大きさ別の個数分布を Fig. 3 に示す。図中に示した4種類のモールドフラックスを比較すると、その塩基度の上昇に伴い、球状介在物の大きさおよび個数が減少する傾向が認められた。

そこで、大きさ 120  $\mu\text{m}$  以上の球状介在物の個数を、モールドフラックスの塩基度に対して Fig. 4 に示す。球状介在物の個数は、塩基度の上昇とともに、明確に減少した。

### 3・3 モールドフラックスの粘度と球状介在物の個数との関係

モールドフラックスの 1573K における粘度と、球状介在物の個数との関係を Fig. 5 に示す。球状介在物の個数は、粘度の上昇とともに増大した。

### 3・4 界面物性値

#### (1) 角度 $\alpha$

モールドフラックス A~D の溶鋼表面上における静滴を Fig. 6 に示す。左右の対称性が良好な状態で静滴を存在させることが可能であった。

これらの写真上において測定した角度  $\alpha$  を温度に対して

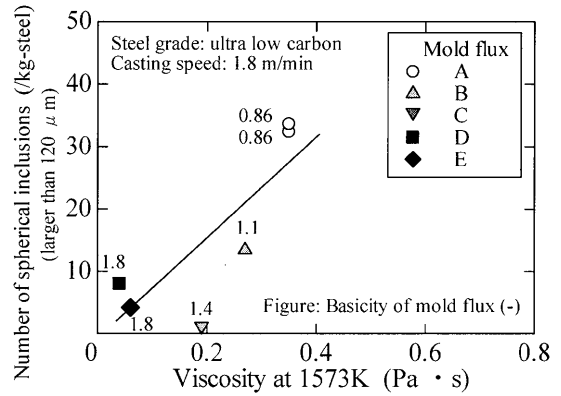


Fig. 5. Relation between the viscosity of mold flux and the number of spherical inclusions in the surface layer of a slab.

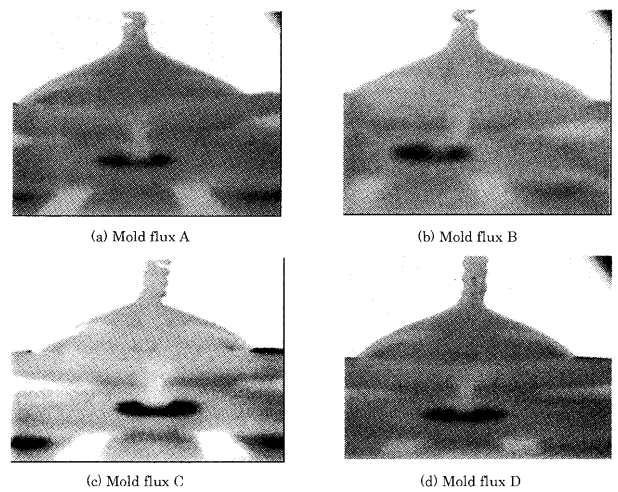


Fig. 6. A sessile drop of mold flux on the surface of molten steel.

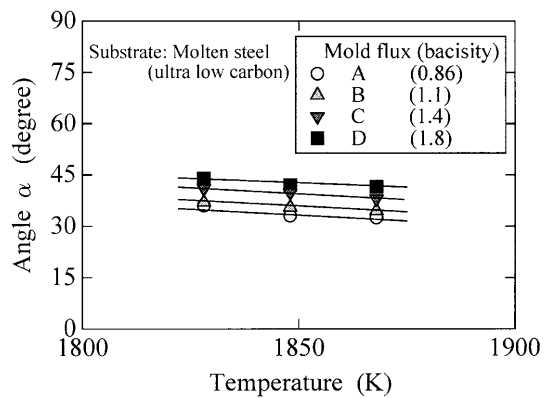


Fig. 7. Relation between temperature and the angle  $\alpha$  of a sessile drop of mold flux on the surface of molten steel.

Fig. 7 に示す。1823~1863K における角度  $\alpha$  は 32~44° の範囲であり、モールドフラックスを比較すると、D, C, B, A の順に大きかった。

#### (2) 溶鋼の表面張力 $\sigma_M$

1823~1863K の温度範囲における溶鋼の表面張力  $\sigma_M$  の平均値として、1630 mN/m を得た。

### 4. 考察

#### 4.1 モールドフラックスの巻き込みに及ぼす粘度の影響

一般的には、球状介在物は粘度の上昇とともに減少することが報告されているが<sup>10,14,15)</sup>、ここでは、Fig. 5の様に、その逆の傾向を示した。従って、今回の結果においては、モールドフラックスの巻き込みに対して、粘性よりも大きな影響を持つ因子の存在することが示唆される。

なお、Fig. 5において、モールドフラックスCとDおよびEとを比較すると、粘度の上昇とともに球状介在物は減少している。この傾向には可能性があるものの、個数の少ない範囲における比較であり、その差は実験的な誤差の範囲内と見なされる。

#### 4.2 モールドフラックスの巻き込みに及ぼす密度の影響

鋳型短辺面から反転した溶鋼表面流によりモールドフラックスの熔融層が削り込まれる際の臨界流速について、幾つかの報告があり<sup>4,16)</sup>、その式にはモールドフラックスと溶鋼との密度差あるいは密度比が考慮されている。それを基にすると、溶鋼との密度差が大きな程、即ち、モールドフラックスの密度が小さな程、臨界流速の値は大きくなり、モールドフラックスは削り込まれ難くなることが考えられる。ここでは、モールドフラックスの塩基度に伴う密度の変化について検討する。

モールドフラックスの密度については、その構成成分の分子量および部分モル体積の加成性から、(1)式により推算することができる<sup>17)</sup>。

$$\rho = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i \bar{V}_i} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $N_i$ 、 $M_i$ および $\bar{V}_i$ はそれぞれ、成分*i*のモル分率、分子量およびモル体積である。

(1)式により推算されたモールドフラックスA~Dの密度を塩基度に対してFig. 8に示す。塩基度の上昇とともに密度は増大する。ここで、塩基度1.8において、モールドフラックスDの密度が他の3種類よりも小さくなっているが、これは部分モル体積の比較的大きな $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{F}(\text{CaF}_2)$ の濃度がそれらよりも高いことによる。

塩基度0.86~1.4の範囲において、モールドフラックスの密度増大に関わらず、球状介在物が減少したことを考慮すると、球状介在物の減少に及ぼす塩基度の効果を密度により説明することが困難であるといえる。

#### 4.3 モールドフラックスの巻き込みに及ぼす界面張力の影響

モールドフラックスと溶鋼との間の界面張力が高まると、モールドフラックスは巻き込まれ難くなる。ここでは、その界面張力を実際に測定し、モールドフラックスの塩基度による界面張力への影響について検討を試みる。

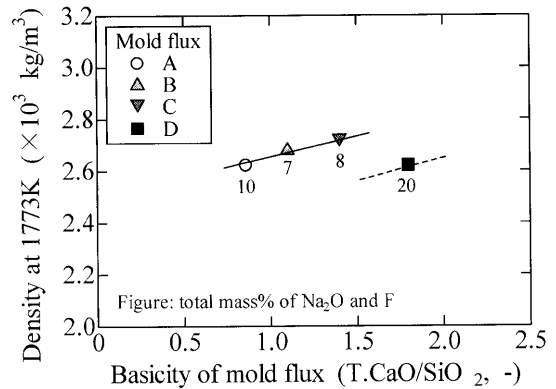


Fig. 8. Relation between basicity of mold flux and estimated density.

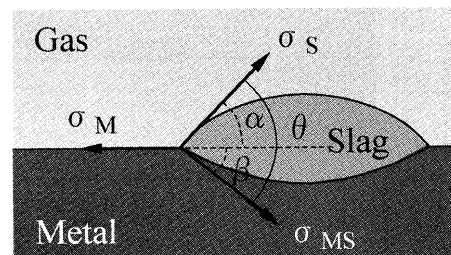


Fig. 9. Schematic view of a sessile drop of molten slag on the surface of molten metal.

溶鋼の表面上に熔融スラグの静滴が存在する場合、Fig. 9に示す様に、表面張力および界面張力の釣り合いが成り立ち、それらは(2)~(4)式で表される。

$$\sigma_M = \sigma_S \cos \alpha + \sigma_{MS} \cos \beta \dots\dots\dots (2)$$

$$\sigma_S \sin \alpha = \sigma_{MS} \sin \beta \dots\dots\dots (3)$$

$$\alpha + \beta = \theta \dots\dots\dots (4)$$

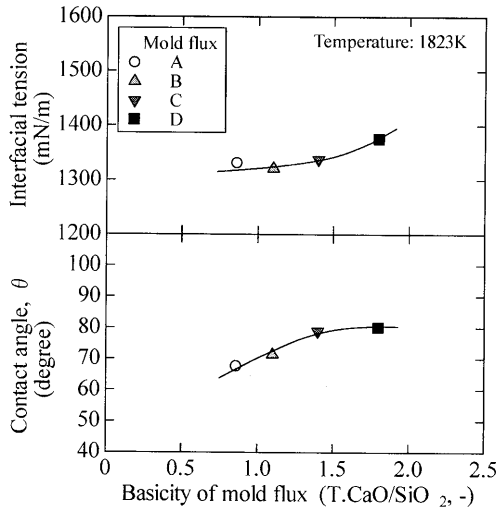
ここで、 $\sigma$ は表面張力あるいは界面張力であり、添え字のM, S, MSはそれぞれ、溶鋼表面、スラグ表面、スラグと溶鋼との界面を示す。また、 $\alpha$ または $\beta$ はスラグ表面またはスラグと溶鋼との界面が水平線と成す角度、 $\theta$ は接触角を表す。ここで、 $\sigma_M$ 、 $\sigma_S$ および $\alpha$ についての測定が可能であり、それらの測定値を(2)~(4)式に代入することにより、界面張力 $\sigma_{MS}$ および接触角 $\theta$ を求めることができる。

溶鋼の表面張力および角度 $\alpha$ には前述の測定値を用い、モールドフラックスの表面張力は、Tanaka等の提案した推算モデルを用いて見積もった<sup>18,19)</sup>。これは、Butlerが溶融二元系合金に対して提案した熱力学モデル<sup>20)</sup>を基にして、Tanaka等が溶融酸化物への適用が可能になる様に修正したものである。推算の結果をTable 4に示す。各モールドフラックスの表面張力 $\sigma_S$ の値として、393~426 mN/mの範囲を得た。

上述の各値を(2)~(4)式に代入して求められた界面張

Table 4. Evaluating result of  $\sigma_s$ .

Mold flux	Surface tension at 1823K
A	395 mN/m
B	417 mN/m
C	426 mN/m
D	393 mN/m

Fig. 10. Relation between basicity of mold flux and interfacial tension or contact angle  $\theta$ .

力  $\sigma_{MS}$  および接触角  $\theta$  をモールドフラックスの塩基度に対して Fig.10 に示す。界面張力  $\sigma_{MS}$  は、モールドフラックスの塩基度の上昇とともに増大した。ただし、塩基度 0.86~1.4 の範囲においては、界面張力増大の傾向が必ずしも明確ではないが、接触角  $\theta$  は明らかに、塩基度の上昇とともに増大した。得られた界面張力  $\sigma_{MS}$  は 1320~1380 mN/m 程度、接触角  $\theta$  は 67~80° 程度であり、従来の報告値<sup>17,21)</sup>に矛盾しない範囲であった。

以上の結果を踏まえると、モールドフラックス塩基度の上昇による球状介在物の低減は、モールドフラックスと溶鋼との界面張力および濡れ性を介した作用であることが考えられる。

界面張力あるいは濡れ性が巻き込み現象に対して及ぼす物理的な作用については、本研究においても明らかではなく、今後の検討課題である。しかしながら、今回得られたモールドフラックスによる界面張力の変化量は、前述した削りこみの起こる溶鋼表面流速の臨界値において、数 cm/s 程度にしか相当せず、その影響は比較的低いものと推測できる。そして、渦の先端のちぎれ、あるいは浸漬ノズルに沿った溶融層の浸入深さ等に影響が及んでいるものと推測する。

## 5. 結言

極低炭素鋼スラブの表面品質に及ぼすモールドフラックス塩基度の影響について、試験連铸機を用いた連続铸造により、実験的な調査を行った。その結果、以下の知見を得た。

(1) モールドフラックスの塩基度上昇により、スラブ表層に存在する球状介在物の大きさおよび個数が減少した。

(2) モールドフラックスの高粘性化が鋳型内の巻き込み抑制に対して効果的であることが従来から知られているが、今回得られた結果においては、塩基度上昇による効果の方が粘性による効果を上回った。

(3) モールドフラックスの塩基度上昇により、溶鋼との界面張力および接触角が増大し、球状介在物の低減した主な理由となることが考察された。

## 文 献

- 1) N.Tsutsumi, H.Esaka, Y.Mizukami, M.Tanaka, A.Uehara and H.Kimura: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 303.
- 2) R.Yamanaka, K.Inoue, H.Yasunaka and H.Matsumoto: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1170.
- 3) K.Inoue, H.Nakata and J.Katsuta: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 55.
- 4) T.Saeki, Y.Mizukami, N.Tsutsumi, A.Uehara and H.Shima: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), S980.
- 5) H.Kuwatori, H.Miyamura, E.Ikezaki and A.Kusano: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S900.
- 6) H.Yoshida and M.Iguchi: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 87.
- 7) H.Funanokawa, T.Wada and T.Mori: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 140.
- 8) M.Washio, K.Hamagami, S.Ogura, M.Ohnishi and T.koshikawa: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 150.
- 9) H.Maeda, T.Hirose, M.Nakada, H.Mori and M.Komatsu: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 280.
- 10) Y.Yamaoka, K.Matsuzaki, M.Noh, H.Tanabe, H.Fujiwara and H.Sakai: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 895.
- 11) A.Yamauchi, M.Nara, S.Itoyama, N.Bessho, K.Nishimura and H.Enoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 182.
- 12) M.Hanao, M.Kawamoto, M.Hara, T.Murakami, K.Hanazaki and H.Kikuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 23.
- 13) F.Bashforth and S.C.Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillarity*, Cambridge Univ. Press, (1883).
- 14) A.Yamauchi, S.Itoyama, N.Bessyo, K.Nakazato, K.Kariya and Y.Kitano: *CAMP-ISIJ*, **5** (1994), 1167.
- 15) K.Watanabe, M.Suzuki and M.Nakada: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 2.
- 16) 浅井滋生: 日本鉄鋼協会第100・101回西山記念技術講座, (1984), 65.
- 17) B.J.Keene: *Slag Atlas*, 2nd ed., Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, (1995), 345, 481.
- 18) T.Tanaka, T.Kitamura and I.A.Back: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 400.
- 19) M.Hanao, T.Tanaka, M.Kawamoto and K.Takatani: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 783.
- 20) J.A.V.Butler: *Proc. R. Soc. (London)*, **A135** (1932), 348.
- 21) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, 東京, (1972), 158.