Review

Review on the High-Temperature Thermophysical Properties of Continuous Casting Mold Fluxes for Highly Alloyed Steels

Zhanjun WANG¹⁾ and Il SOHN^{1)*}

1) Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University

Abstract: Several recently developed highly alloyed steel grades have shown unsurpassed performance in terms of physical, chemical, and electromagnetic properties. However, broader commercialization of these steels has been hampered by limitations in mold flux performance. Newly developed steels containing considerable amounts of dissolved Al, Mn, and Ti actively react with typical CaO-SiO₂-based mold fluxes, which severely changes the composition and subsequently the thermophysical properties of the mold flux that determine the external and internal quality of the as-cast steels. These dynamic changes result in nonuniform heat transfer, lubrication issues, surface defects, and caster breakouts. This work critically assesses the current status of the high-temperature thermophysical properties of CaO-SiO₂-based and CaO-Al₂O₃-based mold fluxes intended for use in casting highly alloyed steel grades. Thermophysical properties, including viscosity, crystallization, thermal conductivity, and heat flux, have been evaluated. The effect of compositional variables including CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃, and Al₂O₃/SiO₂ mass ratios and the additions of CaF₂, B₂O₃, Li₂O, K₂O, Na₂O, TiO₂, and BaO on these high-temperature thermophysical properties are discussed.

Keywords: mold fluxes; thermophysical properties; viscosity; crystallization; thermal conductivity; heat transfer.

J-STAGE Advance published on Sep. 10, 2020; originally published in the diamond jubilee issue of ISIJ Int., Vol.60, 2020, No.12, pp.2705-2716 and the translated version was printed in Japanese with the author's permission under the supervision of Associate Editors, Prof. Hiroyuki Matsuura and Prof. Noritaka Saito.

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

高合金鋼連続铸造用モールドフラックスの 高温熱物性に関する総説

Zhanjun Wang¹⁾・Il Sohn^{1)*}

Review on the High-Temperature Thermophysical Properties of Continuous Casting Mold Fluxes for Highly Alloyed Steels

Zhanjun WANG and Il SOHN

1. 序論

世界的に都市化が進み、再生可能エネルギー、エネルギー変換時のエネルギー損失低減、そして高燃費の輸送の需要に伴い、鋼鉄業では一般的な炭素鋼と比較してAl, Mn, およびTi濃度の高い高合金鋼の大幅な需要増加が見られる¹⁻⁶⁾。これらの次世代鋼は軽量化と高強度化かつ高成形性能の両立、高温耐腐食性、あるいは低ヒステリシス損失を実現する高透磁率といった要求を満たすよう開発されてきた⁷⁻⁹⁾。このような需要の高い鋼材の生産を高い費用対効果で実現するためには連続铸造工程が不可欠であり、製品の内外の品質を担保する上ではモールドフラックスが重要な役割を果たす¹⁰⁻¹⁴⁾。最適なモールドフラックスは潤滑を高めるとともに、水冷銅鑄型内で部分凝固シェルを通じて溶鋼から水平方向に様な抜熱を行うために必要な物理化学的特性を有するように設計されている^{7,15)}。しかし、前述の鋼種や溶存する合金元素は、酸化還元反応の熱力学的性質により、一般的なCaO-SiO₂系モールドフラックス成分と反応しうる¹⁶⁻¹⁹⁾。

Fig.1 (a) では高Al鋼、高Mn鋼、高Al高Mn鋼、および高Ti鋼などの高合金鋼における引張強度と延性の関係をまとめている²⁰⁾。1 wt%を超えるAlを含む高Al変態誘起塑性 (TRIP) 鋼は高い比強度と優れた延性を併せ持つため、幅広い関心を集めている²¹⁾。しかし、連続铸造中に生じるモールドフラックス中のSiO₂と鋼中に溶存したAlの化学反応によって、Fig.1 (b) に示すようにAl₂O₃とSiO₂の質量濃度比 (Al₂O₃/SiO₂) を高め、鑄造における諸問題を引き起こし、半製品の品質の低下を招く^{22,23)}。

最近、Mnが10 wt%を超える商用化された高Mn双晶誘起塑性 (TWIP) 鋼がTRIP鋼をさらに上回る強度や延性を有することが明らかになり、自動車産業や海運、海上鋼構

造産業などの注目を集めている²⁴⁾。Fig.1 (c) に示している通り、フラックスのMnO濃度は鋼との接触時間が長くなるにつれて増加し、比較的短時間で定常状態に達する傾向がある²⁵⁾。また、延性の一様性の改善や遅れ破壊の抑制などのさらなる機械特性の向上が1 wt%を超えるAlの添加により実現できる¹⁷⁾。従来のCaO-SiO₂系モールドフラックスと高Mnかつ高Alの溶鋼の反応機構に注目した最近の研究によると、Fig.1 (d) に示す通り、鋼中Al濃度はフラックスの最終組成と特性を決定する支配的な要因であり、過剰なAl₂O₃生成を至らしめることが示唆されている^{18,26)}。

既存のケイ酸カルシウム系フラックスを用いた高Tiフェライト系ステンレス鋼の鑄造時には、モールドフラックスにおいてTiO₂濃度の増加が見られる。この現象は二次精錬中に生成した溶鋼中のTiO₂やTiN介在物の吸収と、モールドフラックス中のSiO₂による鋼中溶存Tiの酸化によって引き起こされている²⁷⁾。溶存TiとSiO₂の反応はAlとSiO₂の反応ほど明白ではないものの、Fig.1 (e) に示される通り、かなりの量のTiO₂が見られる¹⁹⁾。このようなTiO₂濃度の増加はモールドフラックスの熱物性も変化させる^{19,28)}。

従来のCaO-SiO₂系モールドフラックスを用いた前述の高合金鋼の鑄造中において想定されている理論的なスラグ-メタル反応をTable 1に示す。しかし、精錬における実際の製鋼スラグの反応と同様に、複合酸化物を生成する反応はまだ完全に理解されてはならず、その解明は反応速度やモールドフラックスの熱物性を支配する熱力学的駆動力を根本的に変える可能性を秘めている^{1,27,29)}。

高Mn鋼や高Ti鋼に関しては、モールドフラックス中のMnOやTiO₂濃度が増加し、それに対応してSiO₂濃度は減少する。高Al鋼の場合、迅速に多量のAl₂O₃が生成し、その結果SiO₂の還元も見られ、比較的短時間で定常状態に到達する。製鋼温度において熱力学的に起こりうるこれらの

原著論文: ISIJ Int., Vol.60 (2020), No.12, pp.2705-2716, The diamond jubilee issue 掲載

2020年9月10日J-STAGE早期公開 (J-STAGE Advance published on Sep. 10, 2020); originally published in the diamond jubilee issue of ISIJ Int., Vol.60, 2020, No.12, pp.2705-2716 and the translated version was printed in Japanese with the author's permission under the supervision of Associate Editors, Prof. Hiroyuki Matsuura and Prof. Noritaka Saito.)

1) Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja>).

反応により、予め設計されたフラックスの熱物性を変えるほどのモールドフラックスの顕著な組成変化をもたらすため、モールドフラックスの熱伝達能力や潤滑能力に影響し、結果的に半製品の品質を低下させている。そのため、これらの反応を阻害または補償するため多大な努力が費やされてきた。

モールドフラックスの化学組成は铸造操作中に絶えず変化しているため、凝固シェルと铸型の間隙に入り込んだモールドフラックスの性質は一貫しておらず、スラブ表面における亀裂や凹みなどの品質に関する問題をもたらしている。過小なモールドフラックス消費や過剰な焼結層の生成などの铸型内におけるさらなる劣化条件も、ブレイクアウト防止警報の発報による連続铸造工程の中断を引き起こす恐れがある¹⁾。これらの現象はスラグ結晶化挙動や熱伝達の一様性が現在の鋼種の製造条件を満たしていないことにより発生している。さらに、鋼種に関わらず、連続铸造工程においてはモールドフラックスの良好な潤滑性を担保する必要がある。したがって、様々な高合金鋼の铸造に関する参考や指針を提供する上で、開発されたモールドフラックスの特性を集約するために本総説をまとめた。

本総説では、既存の文献において報告されている、高合

金鋼を対象に開発されたCaO-SiO₂系およびCaO-Al₂O₃系モールドフラックスの熱物性に関する結果に焦点を当てることを試みた。特に、モールドフラックスの粘度、結晶化挙動、熱伝導率、および熱伝達挙動について評価した。様々な添加成分や操業条件におけるモールドフラックスの特性についての徹底した評価を通じて、今後このような高合金鋼の鋼種向けモールドフラックスの設計や最適化に向けた技術的な指針と考えられる研究の方向性を明らかにすることができる。

Table 1. Theoretical and actual slag/metal reactions during casting of highly alloyed steels.

Theoretical reactions	Actual reactions
$(\text{SiO}_2)+[\text{Al}]\rightarrow(\text{Al}_2\text{O}_3)+[\text{Si}]$	$3(\text{SiO}_2)+4[\text{Al}]+2(\text{MgO})=3[\text{Si}]+2\text{MgAl}_2\text{O}_4$
$(\text{SiO}_2)+[\text{Mn}]\rightarrow(\text{MnO})+[\text{Si}]$	$2(\text{SiO}_2)+2[\text{Al}]+[\text{Mn}]=2[\text{Si}]+\text{MnAl}_2\text{O}_4$
$(\text{SiO}_2)+[\text{Ti}]\rightarrow(\text{TiO}_2)+[\text{Si}]$	$3(\text{SiO}_2)+4[\text{Al}]+(\text{CaO})=[\text{Si}]+\text{CaAl}_4\text{O}_7$
$(\text{MnO})+[\text{Al}]\rightarrow(\text{Al}_2\text{O}_3)+[\text{Mn}]$	$(\text{SiO}_2)+[\text{Ti}]+(\text{CaO})=[\text{Si}]+\text{CaTiO}_3$
$(\text{TiO}_2)+[\text{Al}]\rightarrow(\text{Al}_2\text{O}_3)+[\text{Ti}]$	$2(\text{SiO}_2)+[\text{Ti}]+(\text{CaO})=[\text{Si}]+\text{CaSiTiO}_5$
$[\text{Ti}]+[\text{N}]\rightarrow[\text{TiN}]$	$(\text{TiO}_2)+[\text{Al}]+(\text{CaO})=[\text{Ti}]+\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$
$[\text{TiN}]+(\text{SiO}_2)\rightarrow[\text{Si}]+(\text{TiO}_2)+\text{N}_2$	$[\text{Ti}]+[\text{N}]+\text{C}=(\text{TiC})+\text{N}_2$
...	...

Fig. 1. (a) Tensile strength × elongation (MPa·%) characteristics of highly alloyed steels and the compositional evolution in molten fluxes for (b) high-Al steels, (c) high-Mn steels, (d) high-Mn and high-Al steels, and (e) high-Ti steels. Adapted from published literature.^{18-20,22,23,25,26)} (Online version in color.)

2. モールドフラックスの開発に関する分類と傾向

Table 2に炭素鋼用の従来の多成分系モールドフラックスにおける一般的な化学組成を示している³⁰⁾。従来のモールドフラックスはいくつかのフラックス材を組み合わせることでモールドフラックスの熱物性を最適化し安定した連続铸造を担保できるCaO-SiO₂スラグ系が基本である。これらのフラックス材のうち、フッ化物（通常はCaF₂）は、核生成を伴う初期結晶化温度を高めつつ液相線温度や粘度を下げモールドフラックスの流動性を向上することができるため、添加剤として一般的に用いられている^{31,32)}。結晶化温度が上昇するにつれて、Cuspidine (Ca₄Si₂O₇F₂) の一次結晶相が容易に生成して一様に分散し、溶鋼と水冷銅鋳型の間における水平方向の熱伝達を効果的に制御するために用いられる。

一方で、過剰なフッ素濃度は環境にとって有害なHF、SiF₄およびNaFを生成し、連続铸造機の腐食を悪化させる³³⁻³⁵⁾。一般的な铸造操業中において、モールドフラックス中の最大30 wt%までのフッ化物は二次冷却排水に溶け込むと推定されており、水の汚染や機器の腐食を悪化させている³⁶⁾。環境調和型冶金プロセスの出現を踏まえ、鋼材品質を維持または向上させながら低フッ素またはフッ素を含まないモールドフラックスを開発する動きが活発化している。また、フッ化物含有量を減らすことによるモールドフラックスの特性への悪影響を補償するため、Na₂O、K₂O、Li₂O、MgO、MnO、B₂O₃、およびTiO₂などの酸化物も多成分系モールドフラックスに添加されており、ホウケイ酸カルシウム (Ca₁₁Si₄B₂O₂₂) やPerovskite (CaTiO₃) の一次結晶相がCaO-SiO₂系モールドフラックスにおける一般的なCuspidine相の代替として用いられている³⁷⁻⁴⁰⁾。

近年開発された高合金鋼や顧客の期待の向上、環境調和型プロセスのニーズの増加により、モールドフラックスの要件や組成が大きく変化してきた。スラグと溶鋼中成分間の著しい反応がこのような特殊鋼の場合においてよく見られ、顕著な組成変化に至っている。特に、高SiO₂組成から高Al₂O₃、高TiO₂、あるいは高MnO組成へのモールドフラックス組成変化が見られる。いくつかの研究において非反応性のCaO-Al₂O₃系またはCaO-TiO₂系モールドフラックスの開発を試みているが、結晶化や熱伝達、およびその後の潤滑に対する悪影響の制御における問題が生じ、熱物性に対する悪影響を補償するためB₂O₃、Li₂O、Na₂Oおよび

BaOなどの添加剤が多量に必要となっている^{15,41-44)}。

モールドフラックス内においては、各成分はそれぞれのアニオンやカチオンへと解離し、相互作用して配位結合を形成し、短範囲規則性構造単位をもたらしている。フラックスを構成しているこれらの成分はネットワーク形成成分 (SiO₂、B₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃など) やネットワーク修飾成分 (CaO、BaO、FeO、Na₂O、Li₂Oなど) として機能する^{11,45,46)}。Al₂O₃は存在している既存のネットワーク形成成分酸化物と修飾成分酸化物の全体的な割合に応じてネットワーク形成成分としても修飾成分としても働く両性酸化物である^{47,48)}。ネットワークを形成あるいは修飾するカチオンやアニオンの間における相互作用を通じて形成される構造単位はスラグの粘度や結晶化挙動と関連しており、結果としてフラックスの潤滑および熱伝達挙動や半製品の表面品質にも影響する。一般的なモールドフラックスの粘度、結晶化温度、熱伝導率、および熱フラックスに対する一般的な影響をTable 3にまとめている^{28,32,39,42,49-84)}。

3. 様々な高合金鋼におけるモールドフラックスの挙動

3・1 高Al鋼におけるフラックスの開発

3・1・1 粘性挙動

高Al鋼用モールドフラックスの設計には主に2つのアプローチがある。そのひとつはCaO-SiO₂系スラグの特性維持に基づいており、異なるフラックス材を添加することで必要なモールドフラックスの特性を確保する。高Al鋼の铸造中に発生するスラグ-溶鋼間反応における熱力学的平衡状態から予想される組成変化を推定することで、適切なフラックス材の追加により許容可能な潤滑や熱伝達に必要な熱物性を実現できる。もう1つのアプローチは溶存Alと反応しないCaO-Al₂O₃系スラグの開発に基づいており、様々なフラックス材を添加することで既存のモールドフラックスと同等の熱物性を実現しつつCuspidine相以外の異なる一次結晶相を実現できる⁸⁵⁾。

Blazekら⁸⁶⁾とKimら¹⁸⁾は高Al鋼の铸造におけるCaO-SiO₂系モールドフラックスの活用を研究し、スラグ中SiO₂濃度が許容値以上の場合、熔融フラックスプール中のAl₂O₃濃度は増加し続けた。その他の研究^{22,23,41)}においてもこの傾向が見られ、経験的な証拠によると、その許容SiO₂濃度は約10 wt%であるように思われる。フラックスの融

Table 2. Compositions of traditional mold flux and some typical newly developed mold fluxes for some special alloy steels.

Mold flux classification	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	BaO	ZrO ₂	TiO ₂
Conventional mold flux	22-45	17-56	0-13	0-25	0-2	0-10	0-5	0-6	2-15	0-5	0-19	0-10	-	-
Mold flux for high-Al steel	19-46	9-42	1.5-46	9-13	-	0-2	-	-	0-15	0-7	0-17	0-10	0-5	-
Mold flux for high-Mn steel	17-42	5-54	0-49	0-14	-	0-15	3-14	0-2	0-20	0-1	0-25	-	-	-
Mold flux for high-Ti steel	27-43	28-43	2-7	4-23	-	0-4	0-3	-	0-17	0-2	2-6	-	-	0-30

点を下げる必要があることを考慮すると、最大10 wt%までのSiO₂の添加は可能であると考えられる。より高いCaOとSiO₂の質量濃度比(CaO/SiO₂)でより低い粘度と融点を有するCaO-SiO₂系モールドフラックスでは溶鋼-スラグ間反応を抑え反応の熱力学的駆動力を下げる事ができる²³⁾。AlとSiO₂の間における酸化還元反応をふまえ、複数の研究でAl₂O₃とSiO₂の質量濃度比(Al₂O₃/SiO₂)がCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグの熱物性値に与える影響に注目している。様々なスラグ系においてモールドフラックスのAl₂O₃/SiO₂比と粘度の関係をFig.2 (a) に示している。Liaoら⁸⁷⁾はAl₂O₃/SiO₂比が0.11から0.56の範囲で増加することによりCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグの粘度が僅かに低下することを見出した。対照的に、Liら⁵³⁾とYuら⁵⁷⁾はCaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂系とCaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂-MgO-Na₂O-MnO-Li₂O系スラグにおいて、Al₂O₃/SiO₂比の増加に応じて粘度は最初に低下するもののその後上昇する複雑な挙動を見出した。しかし、Zhangら⁸⁸⁾はCaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂系モールドフラックス系においてAl₂O₃/SiO₂比が0.06から0.57までの範囲で増加するにつれて粘度も上昇することを観察し、Zhangら⁸⁹⁾が報告しているCaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂スラグにおいてAl₂O₃/SiO₂比を0.14から0.46まで変化させたことによる結果と同程度であった。異なるAl₂O₃/SiO₂比における

粘度の相違は3つの競合的な要因によって説明できる^{53,57)}。まず、Al₂O₃の両性的挙動によりネットワークを形成する[AlO₄]⁵⁻四面体構造単位またはネットワークを修飾する[AlO₆]⁹⁻八面体構造単位のいずれかが形成されうる。2つ目に、新たに形成された[AlO₄]-四面体構造単位が存在する高Al₂O₃濃度の場合に、より多くのCa²⁺イオンが電荷補償カチオンとして作用する必要がある。この現象はネットワークを修飾するCa²⁺イオンの量を減らし、電気的中性を満足するために非架橋酸素(O⁻)から架橋酸素(O⁰)への変換が促進される。その結果、より多くのO⁰がネットワーク構造の重合を進めて粘度の上昇につながる。3つ目に、強いSi-O結合(結合長1.61×10⁻¹⁰ m)が弱いAl-O結合(結合長1.75×10⁻¹⁰ m)に置き換わることでネットワーク構造が弱まり溶融せん断に必要な力が小さくなる^{55,90)}。そのため、Al₂O₃濃度の初期の増加は粘度を低下させるAl-O結合およびSi-O結合の特性に依存している傾向にあり、さらなるAl₂O₃の添加は[AlO₄]-四面体構造を有する複雑な構造を形成してO⁰生成を促進し粘度を高める傾向にある。モールドフラックスを構成するこれらの要因や成分を踏まえると、両性Al₂O₃はスラグ系によって挙動が変化しうる。

Kim and Sohn⁵²⁾はTRIP鋼への応用のためNa₂Oを含むCaO-SiO₂系モールドフラックスの粘度に対するCaF₂の影

Table 3. Viscosity, crystallization temperature, thermal conductivity and heat flux of some typical CaO-SiO₂-based and CaO-Al₂O₃-based mold fluxes (“↓”: decrease; “↑”: increase; “↓↑”: initial decrease and then increase; and “↑↓”: initial increase and then decrease).

Thermophysical properties	Slag system	C/S	C/A	A/S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	TiO ₂	BaO	Reference
Viscosity	CaO-SiO ₂ -based mold flux	↓				↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	28,39,42,50–59)
	CaO-Al ₂ O ₃ -based mold flux		↑↓	↑↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑		
Crystallization temperature	CaO-SiO ₂ -based mold flux	↑			↑	↑	↑	↓		↓	↓	↑	↓	↑	32,60–70)
	CaO-Al ₂ O ₃ -based mold flux		↑↓	↑		↓	↓↑			↓	↓	↑	↓		
Thermal conductivity	CaO-SiO ₂ -based mold flux	↑		↓	↓	↓	↓						↑	↑	66,71–78)
	CaO-Al ₂ O ₃ -based mold flux		↑↓	↑↓		↑	↑			↑	↓		↑		
Heat flux	CaO-SiO ₂ -based mold flux	↓		↑		↓	↓			↑		↓	↑	↓	66,75–84)
	CaO-Al ₂ O ₃ -based mold flux		↑↓	↑↓		↑	↑			↑	↓		↑

Fig. 2. (a) Viscosity of CaO-SiO₂-based mold fluxes with different Al₂O₃/SiO₂ ratios and (b) viscosity of CaO-Al₂O₃-based mold fluxes with different CaO/Al₂O₃ ratios. Adapted from published literature.^{53,54,57,66,87–89,93)}

響を調べた。CaF₂を最大8 wt%まで添加することで粘度が低下したが、8 wt%以上ではさらなる効果は見られなかった。CaF₂とNaFはスラグネットワークの解離反応において同様の効果を有し、粘度を下げるとともに冷却中の初晶Cuspidine相の形成を加速するための拡散の速度を改善する。しかし、CaF₂やNaFとSiO₂との反応や高温におけるフッ化物の揮発により、鋳造機において検討すべき新たな操業上の課題が発生する可能性がある³²⁾。

フッ化物に関する懸念の一部を回避するため、一部の研究では高Al系TRIP鋼用にB₂O₃とLi₂Oを含む低フッ素あるいはフッ素フリーのCaO-SiO₂系モールドフラックスの開発に注目している^{28,52,57)}。ネットワーク形成成分であるB₂O₃とネットワーク修飾成分であるLi₂Oは両方とも粘度を低下させることができるが、その役割は異なる。[BO₄]-四面体構造単位は最初に形成されるものの、B-O結合はSi-O結合よりも結合エネルギーが低いため高温ではB-O結合が容易に切断され、不安定な[BO₄]-四面体構造単位からより構造の緩やかな[BO₃]-三角形構造単位への変化が促進されるため、スラグ構造が単純化して粘度が低くなる。極めて塩基性の酸化物であるLi₂Oはネットワーク構造を切断し粘度を低下させる遊離酸化物イオン(O²⁻)を供給できるが、Li₂O濃度が2 wt%以上の場合、あるいはフラックス材であるNa₂OとCaF₂がすでに十分にフラックス系に含まれる場合にはその効果は限定的である。モールドフラックスへのNa₂Oの添加は一般的に粘度を低下させ、その添加効果は融体内に複雑な構造単位が十分に存在している場合により顕著である⁹¹⁾。しかし、B₂O₃とNa₂Oの両方を含むCaO-SiO₂系フラックスではNaBO₂気体の著しい揮発が観察されるため、揮発を最小限に抑えるために厚いパウダー層が必要となる⁹²⁾。前述の研究より、CaO-SiO₂系フラックスの開発については様々なフラックス材の添加による組成変化を補うことに集中し、それによる熱物性への影響に注目している。これらの研究においてはAlとSiO₂の反応は不可避であると仮定されており、動的な組成変化を検討している。

別のアプローチとして、非反応性CaO-Al₂O₃系モールドフラックスの開発が挙げられる⁴²⁾。Kim and Sohn⁵⁴⁾はCaO-Al₂O₃-Na₂O-B₂O₃系の粘度を調べ、Fig.2 (b)に示す通り、B₂O₃濃度が8-18 wt%の場合においてCaO/Al₂O₃質量濃度比(CaO/Al₂O₃)が0.8から1.1へ増加するにつれて粘度が低下することを明らかにした。しかし、CaO/Al₂O₃比が2以上まで増加し続けると、固体CaOの影響により粘度が上昇し始めた⁹³⁾。CaO/Al₂O₃比の増加による類似の粘度のV字型の変化は、比較的低い温度におけるCaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O-B₂O₃-CaF₂スラグ系でYanら⁶⁶⁾によって報告されている。粘度のこのような変化はより高い温度での融体のネットワーク構造に密接に関連しており、スラグのCaO/Al₂O₃比の増加につれて重合度(DOP)が低下する。結晶化温度は

CaO/Al₂O₃比の増加と共に上昇するため結晶はCaO/Al₂O₃比が高くなるほどより速やかに晶出し、冷却が進むと結晶の成長も促進され、結果として粘度も上昇する。

B₂O₃濃度の増加と共にCaO-Al₂O₃系モールドフラックスの粘度は低下し、これはCaO-SiO₂系モールドフラックスの挙動と似ている^{54,56)}。構造解析によると、B₂O₃濃度の増加によって不安定な[BO₄]-四面体構造単位の分解を伴いながら[BO₃]-三角形構造単位中のB-O結合の構築が促され、その結果、スラグ構造において[BO₃]-三角形構造単位が主要単位となる。そのため、[BO₃]-三角形構造単位と[AlO₄]-四面体構造単位の間における結合が促されて3次元構造から部分的な2次元構造へとネットワーク構造が変化し、それにより構造が弛緩して粘度の低下をもたらしている。Li₂Oについては、CaO-Al₂O₃系モールドフラックスの粘度はCaOをLi₂Oで置換することにより低下する傾向にあった⁹⁴⁾。Li₂Oはイオン性融体においてその成分であるカチオンとアニオンへ解離するため、O²⁻がAl-O共有結合を切断し粘度を低下させることができる⁹⁵⁾。しかし、Li₂O濃度が7 wt%を超えると、高融点のアルミン酸リチウム(LiAlO₂)結晶相の生成により粘度が僅かに上昇する⁹⁴⁾。

Wang and Sohn⁵⁵⁾によると、CaOを同量のBaOで置換するとCaO-BaO-SiO₂-Al₂O₃-MgOスラグの粘度が上昇し、CaO-SiO₂-Al₂O₃-BaOスラグ系⁹⁵⁾やCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-Li₂O-CaF₂-BaOスラグ系⁵⁸⁾に関する他の研究で観察されている傾向と一致している。特にBaO濃度が高くなると粘度は上昇する傾向を示し、これはBaO (153.33 g/mol)とCaO (56.08 g/mol)の間の顕著な分子量の違いによってネットワーク修飾成分の数が劇的に減りDOPや粘度が上昇するためである。

3・1・2 結晶化挙動

結晶化挙動に関する最も重要なパラメーターは結晶化温度であり、使用する実験方法に依存する。結晶化挙動を直接観察できる共焦点レーザー走査顕微鏡(CLSM)およびシングルホットサーモカップル(SHTT)の場合、結晶化温度は初期結晶核生成を観察できる温度に対応する。示差走査熱量測定(DSC)および示差熱分析(DTA)の場合、結晶化温度は、発熱ピーク前の熱流曲線の接線と急峻な発熱ピーク曲線の接線の交点の温度に対応している。DSCおよびDTAから分析される体積熱は、多大な変化が検出されるようになる前の顕著な結晶核生成と成長が必要である。Fig.3 (a)が示す通り、CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgOスラグ系における結晶化温度はAl₂O₃/SiO₂比の増加に伴って高くなった⁶⁴⁾。Al₂O₃/SiO₂比が増加するにつれて、初相はAkermanite (Ca₂MgSi₂O₇)からMerwinite (Ca₃MgSi₂O₈)へ、そしてさらにGehlenite (Ca₂Al₂SiO₇)へと変化している。結晶化温度における同様の上昇はCaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂系モールドフラックスにおいても観察された⁶⁸⁾。しかし、Jungら¹³⁾は17 wt%のNa₂OとLi₂Oを含有するCaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O-

Li₂O スラグ系において Al₂O₃/SiO₂ 比が増加するにつれて初期の結晶化温度について反対の傾向を観察している。この現象はケイ酸カルシウムナトリウム (Na₂Ca₃Si₂O₈) から結晶化温度が低い Caswellite (Ca₃Al₂Si₃O₁₂) へと一次結晶相が変化したことに起因していると考えられる。CaO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O フラックス系では, Wollastonite (CaSiO₃) と Combeite (Na₂Ca₂Si₃O₉) の組み合わせが CaO/SiO₂ 比 0.8 という低い比率において結晶化し, CaO/SiO₂ 比が 1.5 以上では Ca₃Si₂O₇ と Ca₁₁Si₄B₂O₂ 二相へと移行する⁹¹⁾。CaO-SiO₂ 系フラックス系における更なる B₂O₃ 添加によって連続冷却中の結晶化温度が低下し, 恒温冷却中の核生成のインキュベーション時間が長くなることで結晶化が阻害される⁹⁶⁾。予測通り, モールドフラックスを構成している成分によって異なる結晶化挙動が発生する。

Seo ら⁶³⁾ は DSC 試験を実施し, Yang ら⁹⁷⁾ による研究結果と同様に, CaO-SiO₂ 系スラグにおける 1.8 wt% の Li₂O 添加により結晶化温度が低くなることを明らかにした。しかし, さらなる Li₂O の添加は LiAlO₂ の形成を促進させる可能性があり⁹⁸⁾, 液相スラグにおける初期核生成の駆動力を増加させる。Li₂O 添加による粘度の低下により, イオン種の拡散が促進され, 初晶の成長速度が増大しうる⁹⁹⁾。

Jiang ら¹⁰⁰⁾ は SHTT を用いて CaO-Al₂O₃ 系モールドフラックスの温度時間変態 (TTT) 曲線と連続冷却変態 (CCT) 曲線を測定し, CaO/Al₂O₃ 比 0.8 から 1.2 の範囲において Al₂O₃ 添加が結晶化を促進する可能性を見出した。加えて, CaO/Al₂O₃ 比の低下に伴って臨界冷却速度と結晶化温度は上昇し, インキュベーション時間は短くなった。Al₂O₃ 濃度の増加において観察される粘度の上昇は連続铸造におけるモールドフラックスの流動性の要件を満たせるものの⁹⁴⁾, CaO-Al₂O₃ 系モールドフラックスの液相線温度や初期結晶化温度は Al₂O₃ 濃度の増加につれて劇的に上昇する。高 Al 鋼の铸造において, 通常, フラックス中の Al₂O₃ 濃度は最適な铸造に必要な条件を超える^{93,94)}。

高 Al 鋼の铸造における CaO-Al₂O₃ 系モールドフラックス

での著しい結晶化やその後の潤滑の不足という問題を解決するために, B₂O₃, Li₂O, Na₂O および BaO などの添加剤が単独または組み合わせて用いられてきた。

SHTT を用いた測定において, 9 wt% CaF₂ を含む CaO-Al₂O₃ 系フラックスにおける一次相のインキュベーション時間は Li₂O 濃度が 1 wt% から 4.5 wt% に増加するにつれて増加し, さらに Li₂O 濃度が 6 wt% にまで増加すると LiAlO₂ の晶出により減少した¹⁰¹⁾。Fluorite (CaF₂) の結晶化温度は Li₂O 濃度が増えると低くなるため, 初相にはより大きな過冷却が必要となり⁹⁸⁾, インキュベーション時間も長くなった。Lu ら⁹⁸⁾ は CaO-Al₂O₃ 系モールドフラックスにおける Li₂O と Na₂O が結晶化挙動に影響する上で類似の役割を果たしており, これらのフラックス材の添加が結晶化温度を下げインキュベーション時間を増やすことで結晶化を阻害する傾向があることを明らかにした。しかしながら, Li₂O と Na₂O 濃度がそれぞれ 7 wt% と 13 wt% を超えると結晶化が LiAlO₂ と Carnegieite (Na_xAl₃Si₂O₄) 結晶相の形成によって加速された。

その他の研究では, BaO の融点 (2196 K) が CaO の融点 (2846 K) よりも各段に低いことから, BaO がフラックスの結晶化速度を制御できる可能性が指摘されている^{69,74,102,103)}。Lu and Wang⁶⁹⁾ と Yan ら⁷⁴⁾ は CaO を部分的に BaO に置換することで, Fig.3 (b) に示す通り, インキュベーション時間を伸ばし CaO-Al₂O₃ 系モールドフラックスの結晶化を阻害できることを観察した。このアプローチはモールドフラックスにおける潜在的なガラス化の割合を増加させることができ, 連続铸造における潤滑にとって助けとなる^{94,104)}。CaO を BaO に置換すると結晶化を阻害できるものの, CaO-Al₂O₃ 系フラックスの連続冷却においてアルミン酸バリウムカルシウム (BaCa₂Al₈O₁₅) 初相が晶出することが知られている¹⁰⁵⁾。しかし, Wang and Sohn^{55,90)} によると, CaO を等モル量の BaO で置換することにより CaO-Al₂O₃ 系モールドフラックスの液相線温度を下げ, 結晶化を阻害できるものの, CaO の BaO による置換には制限も伴う。BaO

Fig. 3. (a) Crystallization temperature of mold fluxes with different Al₂O₃/SiO₂ ratios and (b) incubation time of mold fluxes with different BaO contents. Adapted from published literature.^{13,64,68,69,74)}

が徐々にCaOに取って代わるにつれ、モールドフラックスの粘度も大きく上昇する点も検討すべきであり、結晶化を阻害するために用いるBaOの最適量は粘度の増加の影響とのバランスを図る必要もある^{55,58,90)}。

加えて、Fig.3 (b) ではCaF₂濃度が低下するとインキュベーション時間が短くなり、より高い核生成温度を伴うGehleniteの形成を加速化することで結晶化が促進することを示している^{65,69)}。さらに、Fig.3 (b) に示している通り、フッ素を含むモールドフラックスにおいてAl₂O₃/SiO₂比が高まるにつれてインキュベーション時間も急激に減った⁷⁴⁾。この現象はFig.4に示している通り、初相がCuspidineからGehleniteへと変化したためであると考えられる^{63,78,106)}。

3・1・3 熱伝達挙動

銅鑄型を通じた総括熱伝達は伝導熱と輻射熱の和であり、モールドフラックスフィルム特性によって左右される¹⁰⁷⁾。このフィルムは水冷銅鑄型と部分凝固シェルの間にある液相、ガラス相、および結晶相によって構成されている。これらの相の割合は結晶化挙動を含むフラックスの特性に依存している¹⁰⁷⁾。総括熱伝達量 ($q_{Tot.}$) は次の式によって表すことができる^{10,107)}。

$$q_{Tot.} = q_{Rad.} + q_{Cond.} = q_{Tot.}^{Glass} + q_{Tot.}^{Cryst.} + q_{Tot.}^{Liq.} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $q_{Rad.}$ と $q_{Cond.}$ はそれぞれ輻射機構と伝導機構による

スラグフィルムを通じた熱伝達量である。

モールドフラックスの結晶化により、銅鑄型とモールドフラックスの間における界面において不均衡な空隙を形成して熱抵抗が大きくなり、熱伝達量が低下する。加えて、スラグフィルムに存在している微結晶による散乱も輻射を阻害する^{10,107)}。

凝固シェルと鑄型の間における総括熱伝達抵抗 ($R_{Tot.}$) は抵抗の直列として捉えることができ、以下の式によって表すことができる^{15,107)}。

$$R_{Tot.} = R^{Int.} + R^{Liq.} + R^{Glass.} + R^{Cryst.} = R^{Int.} + (d/q)^{Liq.} + (d/q)^{Glass.} + (d/q)^{Cryst.} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $R^{Int.}$ は界面抵抗、 $R^{Liq.}$ 、 $R^{Glass.}$ および $R^{Cryst.}$ はそれぞれ液相、ガラス相、および結晶相における抵抗、 d は各相の厚さである。固相スラグ厚みや結晶化度の増加と共に $R^{Int.}$ も増加することが明らかになっているため、熱伝達に影響する主要因は固相スラグフィルムと結晶の厚みである¹⁵⁾。そのため、モールドフラックスの結晶化挙動の理解は鑄型内における総括熱伝達の制御において必要不可欠である。

CaO-SiO₂系モールドフラックスについては、溶鋼と鑄型の間における熱伝達を効果的に制御するため晶出したCuspidineの初相が一般的に用いられる¹⁰⁸⁾。しかし、Al₂O₃/SiO₂比やCaO/SiO₂比の変化により、Cuspidineの形成や成長速度、形態、および分布は多大な影響を受け、鑄型内におい

Fig. 4. (a) Morphology of cuspidine (Ca₄Si₂O₇F₂) obtained by CLSM, (b) morphology of cuspidine obtained by SEM, (c) morphology of cuspidine obtained by SHTT, and (d) morphologies of cuspidine and gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) obtained by SEM. Adapted from published literature.^{63,78,106)} (Online version in color.)

て最適でない不均質な熱伝達という結果をもたらす。そのため、高Al鋼の铸造におけるモールドフラックスの熱伝導の性能を最適化するためいくつかの研究が行われている。

6 wt% CaF_2 を含む $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系フラックスにおいて Al_2O_3 濃度が 7 wt% から 30 wt% へと増加するにつれて、初相は *Cuspidine* から *Carnegieite* へ、そしてさらに *Fluorite* へと変化し、結晶化温度は低下する。 Al_2O_3 濃度がさらに 40 wt% まで増加するにつれて、初相は高い結晶化温度を有する *Gehlenite* へと変化する。初相の変化と結晶化温度の低下に伴い、 Al_2O_3 濃度が 7 wt% から 30 wt% へと増加するにつれて熱流束が徐々に低下し、その後 Al_2O_3 濃度がさらに 40 wt% まで増加すると熱流束は増加し、 Al_2O_3 濃度の増加による結晶層厚みや結晶化率が示している傾向とは半比例している⁸³⁾。

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系モールドフラックスにおいて 2-5 wt% の Li_2O を添加すると、インキュベーション時間は短くなり、結晶化温度が上昇して、熱流束が低下する⁷⁶⁾。同じスラグ系について、Wang ら⁷⁷⁾ は Na_2O 濃度が増加するにつれて非反応性モールドフラックスのインキュベーション時間も増加することを観察した。抑制された結晶化挙動によりスラグリムの成長の阻害につながり、高Al鋼の連続铸造における熱流束も増加する。

3・2 高Mn鋼におけるフラックスの開発

3・2・1 粘性挙動

低Al高Mn鋼については、スラグと金属の間における界面反応は主に溶鋼の溶存Mnによって制御されている。Yang and Zhu²⁵⁾ は高Mn鋼 ($\text{Mn} = 5-18 \text{ wt\%}$; $\text{Al} = 0.004-0.01 \text{ wt\%}$) と CaO-SiO_2 系フラックス系の間における反応を調査し、モールドフラックスの MnO 濃度が 30 分で 12 wt% に達し、さらにモールドフラックスの CaO/SiO_2 比が高いほど MnO 濃度の増加を抑えることができることを明らかにした。また、融体の MnO 濃度が高くなり SiO_2 濃度が低くなるにつれてスラグ粘度が連続的に低下することも確認した。この挙動は融体内において O^{2-} が増加して $[\text{SiO}_4]$ -四面体構造単位から形成される複雑なオリゴマー構造が減少し、スラグの DOP を減らし粘性流に必要なせん断応力を低下させるためである。 MnO 濃度の増加と SiO_2 濃度の減少に伴い、メニスカスにおけるスラグリムの低減に対して有益であることが知られている break temperature (注: 冷却過程での粘度測定において急激な粘度増加が始まる温度) の低下も観察され、潤滑が向上し熱抵抗が減少した。

Al 含有高Mn鋼の卓越した機械特性により、高Mn鋼や高Al鋼用モールドフラックス系の熱物性に関して数々の研究が行われてきた。Kim ら^{18,26)} は高Mn鋼や高Al鋼 ($\text{Mn} = 13-20.8 \text{ wt\%}$; $\text{Al} = 0.4-5.2 \text{ wt\%}$) と CaO-SiO_2 系モールドフラックスの間における反応を調べ、 Al_2O_3 が増加したことに加え、反応の始めに MnO が急激に増加しその後急速に減少したことを確認した。Mn は当初 SiO_2 によって酸化

され、その後溶鋼の高濃度の Al によって還元された。加えて、モールドフラックスの CaO/SiO_2 比が低く、鋼の Al 濃度が低く、および温度が高いほど溶融したフラックスにおける MnO 濃度が高くなり、 CaO/SiO_2 比 0.3 において MnO 濃度は約 7 wt% となった¹⁸⁾。 Al_2O_3 と MnO は両方ともフラックスに蓄積されるものの、Al とフラックスとの反応は Mn との反応と比べ、より熱力学的に起こりやすいため、定常状態において Al_2O_3 濃度が高い状態で MnO とのバランスを図る^{17,18,109,110)}。

高Mn高Al鋼の铸造におけるモールドフラックスの粘度を最適化するため、いくつかの研究において CaO/SiO_2 比、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比、またはフラックス材の添加による影響を観察している^{14,42,52,53,57,111)}。前節で触れたモールドフラックスの粘度の最適化に関する研究の多くは高Al TRIP 鋼や高Mn高Al TWIP 鋼に基づいていたため、高Mn高Al鋼向けモールドフラックスにおける粘性挙動のほとんどは高Al鋼向けモールドフラックスの粘性挙動としてみなすことができる。加えて、He ら¹¹²⁾ 多成分かつ相応の組成を用いて CaO や SiO_2 の濃度を減らし他のフラックス材を増加させ、それによりモールドフラックスの性能の安定性を担保できることを明らかにした。 MnO の添加により Al と MnO の間で発生する反応を加速化させて、Al と SiO_2 の間における反応を部分的に抑制できることが見出された。 MnO は SiO_2 と比べスラグ特性への影響が少ないため、 MnO を活用することでモールドフラックスの熱物性に対して SiO_2 濃度の大きな変化によるデメリットを削減できる可能性がある。

高Mn高Al鋼の連続铸造における溶融スラグの組成の変化を推定する計算モデルもいくつか開発されている^{110,113)}。Wang ら¹¹⁰⁾ は CaO-SiO_2 系モールドフラックスと $20\text{Mn}23\text{AlV}$ ($\text{Mn} = 21-25 \text{ wt\%}$) 鋼の間における反応を調べ、铸造中のモールドフラックスにおける Al_2O_3 の蓄積を予測するモデル式を構築した。また、Kim and Kang¹¹³⁾ は高Mn高Al鋼と CaO-SiO_2 系フラックスの間における複合反応を記述するため多成分反応モデルを開発している。モデルの影響要因に基づき、連続铸造中の鋼やフラックスにおける組成変化を再現でき、フラックスの粘度や結晶化挙動を予測しフラックス性能の低下が発生した場合にその補償に必要な成分を特定する上でモデルを活用できる可能性を示した。

3・2・2 結晶化挙動

低Al高Mn鋼については、 CaO/SiO_2 比と MnO 濃度が増加するにつれて結晶化温度が最初に上昇しその後低下した²⁵⁾。 MnO 濃度が増加するにつれて、*Tephroite* (Mn_2SiO_4) 結晶が *Cuspidine* 内の $[\text{SiO}_4]$ -四面体構造単位を消費することで形成され、連続冷却中における *Cuspidine* 結晶の割合の低下につながった。

高Mn高Al鋼の铸造については既に述べている通り、モールドフラックスにおける支配的な組成変化は Al_2O_3 の

蓄積とSiO₂の消費であり、高Al鋼の鑄造と同様のモールドフラックスの結晶化挙動に影響するようなAl₂O₃/SiO₂比の急激な上昇が検出される。そのため、結晶化挙動の最適化に向けたAl₂O₃/SiO₂比やその他のフラックス材の添加の影響については高Al鋼に関する前述の議論において触れている。

一部の具体的な高Mn高Al鋼の鑄造中のモールドフラックスにおける結晶化挙動についてこれより述べる。20Mn23AlV (Mn = 21 – 25 wt%) 非磁性鋼の鑄造のため低融点で低CaO/SiO₂比の従来のCaO-SiO₂系モールドフラックスを用いて、Yuら¹¹⁴⁾はAl₂O₃/SiO₂比の増加によりスラグ融体におけるFluorite結晶の核生成が促進されることを観察した。高Mn高Al鋼の鑄造中における金属とスラグの相互作用を抑え、熱流束を制御できる可能性がある非反応性CaO-Al₂O₃系モールドフラックスの最適化については多大な努力が費やされてきた。非磁性20Mn23AlV (Mn = 21 – 25 wt%) 鋼については、AlとSiO₂の間における反応により高い融解温度と高い粘度という結果につながり、フラックスにおけるGehlenite結晶の核生成と緩やかな成長という大きな傾向をもたらす¹¹⁵⁾。高Al₂O₃/SiO₂比は結晶化温度を上昇させインキュベーション時間を短縮し、全体的な熱伝達を下げている⁷⁴⁾。状態図からは、Al₂O₃濃度が高くCaO/SiO₂比が増加すると、晶出相が低い結晶化温度を伴うWollastoniteから比較的高い結晶化温度を伴うGehleniteへシフトするように促進させることができると推論される。この推論は、20 wt%以上のAl₂O₃濃度によりGehleniteの形成を促進させCuspidineの形成を阻害したというHiromotoら¹¹⁶⁾による報告内容と一致しているように見える。Cuspidineの形成によって消費されなかった余剰のF⁻はCa²⁺と合体しFluoriteが晶出する。

Yanら⁶⁶⁾は0.6から3.2までの広範なCaO/Al₂O₃比がもたらす20Mn23AlV (Mn = 21 – 25 wt%) 鋼の鑄造用モールドフラックスにおける結晶化挙動への影響を調べ、CaO/Al₂O₃比を増加させることにより、結晶化温度が低下した

のちに上昇することで結晶化が最初は阻害されその後促進されていることを明らかにした。さらに、YanらはCaO/Al₂O₃比を増加させることでインキュベーション時間がまず増加しその後減少することも確認した。加えて、低い粘度を伴う高いCaO/Al₂O₃比により物質移動抵抗を低下させ結晶の成長速度を増加できることも明らかにした。

非反応性CaO-Al₂O₃系モールドフラックスの結晶化挙動においてCaF₂をB₂O₃で置換することによる影響として、結晶化温度を低下させ結晶化にかかるインキュベーション時間を延長させることでCaF₂がCaO-Al₂O₃系モールドフラックスの結晶化を阻害しており⁶⁵⁾、CaO-SiO₂系モールドフラックスが示していた挙動とは反対であった³²⁾。また、最大20 wt%までのCaF₂濃度において、5 wt%のSiO₂を含むCaO-Al₂O₃系モールドフラックスにおいてCuspidineは形成されなかった。CaF₂濃度が減少するにつれて、一次結晶相もアルミン酸カルシウムフッ化物 (Ca₂Al₃O₆F) からGehleniteへと変化した。フッ化物を含まないCaO-Al₂O₃系モールドフラックスへの10 wt%から20 wt%までのB₂O₃添加によりGehleniteの結晶化を阻害し、より低度におけるTakedaite (Ca₃B₂O₆) の形成を促進する⁶⁵⁾。

3・2・3 熱伝達挙動

低Al高Mn鋼については、CaO-SiO₂系モールドフラックスの熱伝導率はMnO含有量の増加とともに減少した¹¹⁷⁾。MnOの添加により、O²⁻が複雑なケイ酸塩ネットワークを切断し、Cuspidineの分解や熱伝導率が低く低融点であるTephroite (Mn₂SiO₄) 相の生成が生じて、それにより低い伝導性の熱伝達に至った¹¹⁸⁾。

高Al高Mn鋼については、Al₂O₃/SiO₂比の増加によりCuspidineから高い結晶化温度を有するGehleniteへの一次相の変化を促進させ、それによりFig.5 (a) に示す通り、スラグフィルムの熱伝導率を下げることで熱伝達を阻害した^{74,75)}。そのため、高Al₂O₃/SiO₂比の場合に熱伝達が阻まれて、スラブの品質や鑄造工程の安定性に悪影響を及ぼす⁷⁴⁾。

Fig. 5. (a) Thermal conductivity of mold fluxes with different chemical composition ratios (R₁: Al₂O₃/SiO₂; R₂: BaO/CaO; and R₃: CaO/Al₂O₃) and (b) heat flux of mold fluxes with different TiO₂ contents. Adapted from published literature.^{66,74,75,79,129)}

一部の研究では、CaOをBaOにより置換することでCaO-Al₂O₃系フラックスの結晶化挙動に関する懸念に対応し、Al₂O₃/SiO₂比が高まった際に結晶化温度を下げインキュベーション時間を延長できることが示されている^{69,74}。そのため、CaOをBaOにより部分的に置換することで、Fig.5 (a) に示しているように、高Al高Mn鋼の铸造中におけるAl₂O₃/SiO₂比の増加によってもたらされる熱伝導率の低下を補償できる。

0.6から3.2までの広範なCaO/Al₂O₃比が結晶化挙動に及ぼす影響についてさらに調査したYanら^{66,75}の研究では、Fig.5 (a) に示しているように、CaO/Al₂O₃比の増加により熱伝導率がまず上昇しその後低下した。この結果は、初期結晶化温度やインキュベーション時間における変化によって示されているように、まず阻害されその後促進された結晶化の挙動とよく整合している。

B₂O₃はCaO-Al₂O₃系モールドフラックスにおける熱流束に対してCaF₂と同様の影響を示しているものの、熱伝導率を高めることができるB₂O₃の能力はCaF₂よりも高い。これは、フッ素を含有しているCaO-Al₂O₃系モールドフラックスにおいて生成するCa₂Al₃O₆Fの代わりにCa₃B₂O₆が形成されたことに起因していると考えられる^{32,65}。

フラックスにもたらされる組成変化以外について見ると、Choら¹¹⁹が溶融フラックス供給を用いることにより高Mn高Al (Fe-18Mn-0.6C-1.5Al) 鋼の铸造性における顕著な改善を観察している。厚い溶融プールを担保することで、フラックスと溶存元素の間における反応生成物が希釈され、10 wt%以下のAl₂O₃濃度増加を伴う比較的一定のCaO/SiO₂比0.6が維持され、モールドフラックスの熱物性の安定性が担保された。この融液供給によるアプローチの限界として、溶融スラグの経済性、非反応性の追加的補助装置が追加で必要である点、気体性化学種の高い揮発性、および鉛直方向の放射熱の断熱を担保するためモールドカバーが必要となる点などが挙げられる。

3・3 高Ti鋼におけるフラックスの開発

3・3・1 粘性挙動

Mills¹¹によると、高Tiステンレス鋼の連続铸造工程において直面する問題は、スラグと金属の反応に起因するTiO₂濃度の増加や一般的な炭素鋼よりも低いオーステナイト系ステンレス鋼の液相線温度に関係している。Mukongoら¹⁹は6 wt% Ti安定化オーステナイト系ステンレス鋼の铸造におけるモールドフラックスを採取し、3-4 wt%のTiO₂濃度を観察した。この溶存Ti濃度は一般的ではないが、複数の鋼材生産者が1 wt%を超えるTiを含む鋼材を生産しており、同様にTiO₂を形成する顕著な反応が起きているはずである。

1563 Kから1623 Kの範囲での高Ti安定化ステンレス鋼の铸造のモールドフラックスにおける10 wt% TiO₂にもおけるSiO₂の置換により、TiO₂濃度の増加と共に粘度の低

下が見られた¹²⁰。それより低い温度では、10 wt% TiO₂のモールドフラックスの粘度はTiO₂を含有していないスラグよりも高く、固相の晶出に起因しているものと考えられた。Wangら²⁸とSunら¹²¹はCaO-SiO₂系モールドフラックスにおける粘度を調べ、TiO₂濃度が高いほど粘度が低くなることを明らかにした。これらの研究結果はZhengら¹²²によるCaO-SiO₂-TiO₂スラグ系に関する研究結果やParkら¹²³とFengら¹²⁴によるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-TiO₂スラグ系の研究結果と同等である。TiO₂の添加については、主成分であるSiO₂が減少することで[SiO₄]-四面体構造単位が切断されることと、Si-OよりもTi-Oの結合エネルギーが弱いことの2つの要因が一般的要因であるように思われる^{28,120,122,123}。

高Ti鋼の铸造における非反応性CaO-Al₂O₃系モールドフラックスに関する既存の文献では、本分野に特化した研究が少なく、今後これまでより深く注目していくが必要になると考えられる。

3・3・2 結晶化挙動

CaO-SiO₂系モールドフラックスによる高Ti鋼の铸造については、FをTiO₂で置換することにより、Cuspidine相の代わりにPerovskite一次結晶を生成し、熱伝達を制御している^{27,125,126}。TiO₂がスラグフィルムの赤外透過を減らし輻射による熱伝達を阻害すると推測されている。加えて、Nakada and Nagata¹²⁷もCaO-SiO₂-TiO₂スラグにおけるTitanite (CaSiTiO₅)の核生成に要するインキュベーション時間が商用モールドフラックスにおけるCuspidine相のそれと同等であることを観察し、商用モールドフラックスにおけるCuspidineの様にCaSiTiO₅もスラグフィルムにおいて急速に結晶化できることが示唆された。

結晶化温度を比較し結晶成長の有効活性化エネルギーを評価することで、SiO₂のTiO₂による置換がCaO-SiO₂-CaF₂系モールドフラックスにおける主要なCuspidineの核生成を抑制しPerovskiteの核生成に優位に働ける^{120,128}。CuspidineはTiO₂を含まないスラグにおける優勢な結晶相であるが、Perovskite相とCuspidine相の複合生成が5 wt%や10 wt% TiO₂において検出され、Perovskiteの割合の方が大きい。Sunら¹²¹もTiO₂の添加によりCuspidineやWollastoniteの核生成を抑制しPerovskiteやMeliliteの核生成を促進できることを観察した。0.85から1.0までのCaO/SiO₂比を有するモールドフラックスについては、TiO₂濃度の増加につれて優勢な一次結晶相がCuspidineからPerovskiteへと変化し、CaO/SiO₂比が低いスラグにおいてはCuspidineの核生成量と成長速度が抑制された⁷⁹。フッ素を含まないCaO-SiO₂系モールドフラックスでは、TiO₂濃度が5 wt%から10 wt%へと増加するにつれて結晶化が促進されインキュベーション時間も短縮化しており、これは低いスラグ粘度や結晶化を加速化させることにつながる物質移動の増加によるものであると考えられた²⁸。

3・3・3 熱伝達挙動

409フェライト系ステンレス鋼 (0Cr11Ti, Ti=6×[wt%C] ~0.75 wt%) や321オーステナイト系ステンレス鋼 (1Cr18Ni9Ti, Ti=5×([wt%C]-0.02wt%) ~0.80wt%) など、一部の特殊高Ti鋼のためのCaO-SiO₂系モールドフラックスについては、TiO₂濃度の増加と共にスラグフィルムの熱流束や熱伝達係数の増加が見られ、Fig.5 (b) に示している通り、このような効果は低CaO/SiO₂比⁷⁹⁾のモールドフラックスにおいて、より顕著に見られた。この現象は、TiO₂濃度が高くCaO/SiO₂比が低いほどCuspidineの成長速度が抑制され、結晶化温度が低下するためであると考えられる。しかし、フッ素を含まないTiO₂含有モールドフラックスにおけるPerovskiteの結晶化の促進により、Fig.5 (b) に示す通りTiO₂濃度の増加と共に熱流束が小さくなることが観察され¹²⁹⁾、これによってもPerovskiteがCuspidineの代替となる可能性を有することを示唆している。Perovskiteの形態はFig.6¹³⁰⁾に示されており、Fig.4に示されているCuspidineの形態と類似している。

AlとTiを含むIncoloy-800鋼の実際の連続 casting において、スラブの表面割れの問題はモールドフラックスの熱伝達挙動とIncoloy-800の凝固特性に深く関与していることが示された。使用済みモールドフラックスの組成に基づき、モールドフラックスにおけるCaO/SiO₂比、MnO濃度、およびCaF₂濃度の増加により熱伝達が妨げられ、一方、BaOやAl₂O₃濃度の増加は熱伝達を増加させる傾向にあった⁸²⁾。Yanら⁸²⁾も熱伝達を促進し、核生成温度が高いGehleniteやPerovskiteの晶出を抑制するためCaO/SiO₂比を下げることを検討した。低いCaO/SiO₂比、高いCaF₂、BaOおよびAl₂O₃濃度、低いMnO濃度などといった対応する組成を調整することにより、新たに設計したモールドフラックスの溶融温度が下がり、結晶の割合が低く良好な潤滑特性が提供され、それにより部分凝固シェルを厚くし強化するために熱伝達が促進される。

4. 展望

高合金鋼を casting するためのCaO-SiO₂系およびCaO-Al₂O₃系モールドフラックスの熱物理的特性を厳密に評価した。基本的な熱力学的反応を見越してモールドフラックスの組成を変化させ、様々なフラックス材で多成分フラックス系に補正することで、連続 casting 用モールドフラックスに必要な熱物性を実現できる。反応性のCaO-SiO₂系モールドフラックスについては、スラグ/鋼反応の阻害または補償を狙い異なる種類や濃度のフラックス材を添加することで熱物性を安定化させる必要があり、それによりスラグ/鋼反応がAl₂O₃/SiO₂またはTiO₂/SiO₂比を増加させてもフラックスの熱物性が高合金鋼の連続 casting に関する要件を引き続き満たすことができる。非反応性CaO-Al₂O₃系モールドフラックスについては、様々なフラックス材の添加を通じて不均一な熱伝達を発生させる過度に高い結晶化温度やアスペクト比の高い結晶化形態を回避することが特に肝要である。

現在の設計思想ではフラックスの潤滑能力と結晶化速度を考慮しているが、均一な熱伝達を実現するための結晶化形態の制御はまだ完全には実現されていない。現在の知識の多くは、 casting 中の初期Cuspidine結晶相で観察された初期結晶化と典型的な均一結晶化に限定されているが、CaO-Al₂O₃の初期結晶相の挙動はまだ完全に理解されていない。急速に核生成するように見えるPerovskite相は成長が制限され、過度のTiO₂添加はフラックスの溶融温度を上昇させる傾向があり、 casting 中の潤滑特性に有害である。そのため、Perovskite相の均一な成長を加速するための今後の試みは、その最終的な応用において重要になる。

さらに、フラックスにおける熱伝導率の役割はまだ明確には明らかになっていない。最近の研究によると、フラックスの結晶化は一般的に輻射熱伝達を抑制しつつ伝導熱伝達を大幅に増加させている。したがって、モールドフラッ

Fig. 6. (a) Morphology of perovskite obtained by SHTT and (b) morphology of perovskite obtained by SEM. Adapted from published literature.¹³⁰⁾ (Online version in color.)

クスを設計するには、輻射熱伝達と伝導熱伝達の観点からの全熱流束を考慮する必要がある。さらに、結晶化によりフラックスの粘度が大幅に上昇する傾向があり、潤滑が失われる可能性もある。したがって、高合金鋼の最適なモールドフラックスの開発には、熱伝達メカニズムと潤滑のバランスが依然として必要である。

広く検討されている流体の熱物理的特性に関して、連続鋳造用モールドフラックスは単一の液体状態ではなく、通常は水冷銅鑄型の鑄造長さにわたって固液共存状態として存在している。特に、鑄造機の初期凝固では、フラックスがほとんど液体であると仮定できるが、鑄型の全長はメニスカスよりも遥かに長くなる。メニスカスから300 mmを超えて広がる液体フラックスフィルムが確認されている¹³¹⁾。そのため、ほとんどのモールドフラックスベンダーは、モールドフラックスのbreak temperatureを適切に調べて提供するが、詳細に検討すべきフラックス融体の固液非ニュートン挙動を考慮して、次世代の非反応性モールドフラックスを開発する必要がある。さらに、部分的にガラス状のフラックスは、鑄型の全長に沿って高温に晒されると結晶化して結晶相の割合が増加する可能性がある¹³²⁾。この現象は、鑄型内の全体的な熱伝達に本質的に影響を与え、これについても今後の研究で議論のテーマになると考えられる。

謝辞

本研究は2018年にBK21 プラスプロジェクトのDivision of Creative Materialsの第3段階による支援を受け、Competency Development Program for Industry Specialistsの一環として韓国政府 (MOTIE) が出資している韓国産業技術振興院による助成金 (P0002019) の支援を受けた。

文 献

- 1) S.He, Z.Li, Z.Chen, T.Wu and Q.Wang: *Steel Res. Int.*, **90**(2019), 1800424.
- 2) S.Martin, S.Richter, S.Decker, U.Martin, L.Krüger and D.Rafaja: *Steel Res. Int.*, **82**(2011), 1133.
- 3) A.Hamada and L.Karjalainen: *Mater. Sci. Eng. A*, **528**(2011), 1819.
- 4) E.Zinngrebe, C.Van Hoek, H.Visser, A.Westendorp and I.Jung: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 52.
- 5) G.Xu, X.Gan, G.Ma, F.Luo and H.Zou: *Mater. Des.*, **31**(2010), 2891.
- 6) M.Garibaldi, I.Ashcroft, M.Simonelli and R.Hague: *Acta Mater.*, **110**(2016), 207.
- 7) A.Fox, K.Mills, D.Lever, C.Bezerra, C.Valadares, I.Unamuno, J.Laraudogoitia and J.Gisby: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 1051.
- 8) W.Wang, B.Lu and D.Xiao: *Metall. Mater. Trans. B*, **47**(2016), 384.
- 9) H.Luo and H.Dong: *Mater. Sci. Eng. A*, **626**(2015), 207.
- 10) K.C.Mills and A.B.Fox: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1479.
- 11) K.C.Mills: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 14.
- 12) G.Kim, C.Kim and I.Sohn: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 170.
- 13) S.S.Jung, G.H.Kim and I.Sohn: *Trans. Indian Inst. Met.*, **66**(2013), 577.
- 14) H.S.Park, H.Kim and I.Sohn: *Metall. Mater. Trans. B*, **42**(2011), 324.
- 15) K.Mills, A.Fox, Z.Li and R.Thackray: *Ironmaking Steelmaking*, **32**(2005), 26.
- 16) L.Zhang and W.Wang: *Steelmaking*, **33**(2017), No.3, 20 (in Chinese).
- 17) Y.Kang, M.Kim, S.Lee, J.Cho, M.Park and H.Lee: *Metall. Mater. Trans. B*, **44**(2013), 309.
- 18) M.Kim, S.Lee, J.Cho, M.Park, H.Lee and Y.Kang: *Metall. Mater. Trans. B*, **44**(2013), 299.
- 19) T.Mukongo, P.Pistorius and A.Garbers-Craig: *Ironmaking Steelmaking*, **31**(2004), 135.
- 20) R.Elliott, K.Coley, S.Mostaghel and M.Barati: *JOM*, **70**(2018), 680.
- 21) E.M.Bellhouse, A.Mertens and J.R.McDermid: *Mater. Sci. Eng. A*, **463**(2007), 147.
- 22) X.Fu, G.Wen, Q.Liu, P.Tang, J.Li and W.Li: *Steel Res. Int.*, **86**(2015), 110.
- 23) C.Ji, Y.Cui, Z.Zeng, Z.Tian, C.Zhao and G.Zhu: *J. Iron Steel Res. Int.*, **22**(2015), 53.
- 24) S.Lee, Y.Estrin and B.C.De Cooman: *Metall. Mater. Trans. A*, **45**(2014), 717.
- 25) J.Yang and M.Zhu: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 2191.
- 26) M.Kim, M.Park, S.Kang, J.Park and Y.Kang: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 686.
- 27) Q.Wang, Y.J.Lu, S.P.He, K.C.Mills and Z.S.Li: *Ironmaking Steelmaking*, **38**(2011), 297.
- 28) Z.Wang, Q.Shu and K.Chou: *Steel Res. Int.*, **84**(2013), 766.
- 29) J.Li, Q.Shu, X.Hou and K.Chou: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 830.
- 30) E.Brandaleze, G.Di Gresia, L.Santini, A.Martin and E.Benavidez: *Science and Technology of Casting Processes*, Intech, Rijeka, (2012), 205.
- 31) K.Nagata and H.Fukuyama: *Steel Res. Int.*, **74**(2003), 31.
- 32) J.Y.Park, J.W.Ryu and I.Sohn: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 1186.
- 33) A.I.Zaitsev, A.V.Leites, A.D.Lrtvina and B.M.Mogutnov: *Steel Res.*, **65**(1994), 368.
- 34) M.Persson, S.Seetharaman and S.Seetharaman: *ISIJ Int.*, **47**(2007), 1711.
- 35) L.Zhou, W.Wang, B.Lu, G.Wen and J.Yang: *Met. Mater. Int.*, **21**(2015), 126.
- 36) J.Gao, G.Wen, Q.Liu, W.Tan and P.Tang: *J. Non-Cryst. Solids*, **409**(2015), 8.
- 37) L.Zhou, W.Wang and K.Zhou: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1916.
- 38) W.Wang, D.Cai and L.Zhang: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 1957.
- 39) J.Li, Q.Shu and K.Chou: *Can. Metall. Q.*, **54**(2015), 85.
- 40) J.Yang, J.Zhang, Y.Sasaki, O.Ostrovski, C.Zhang, D.Cai and Y.Kashiwaya: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 574.
- 41) J.Cho, K.Blazek, M.Fraze, H.Yin, J.H.Park and S.Moon: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 62.
- 42) G.H.Kim and I.Sohn: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 68.
- 43) Q.Shu, Z.Wang, J.L.Klug, K.Chou and P.R.Scheller: *Steel Res. Int.*, **84**(2013), 1138.
- 44) C.Shi, M.Seo, H.Wang, J.Cho and S.Kim: *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(2015), 345.
- 45) I.Sohn and D.J.Min: *Steel Res. Int.*, **83**(2012), 611.
- 46) L.Zhang, W.Wang, B.Zhai and I.Sohn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**(2019), 112.
- 47) Y.Kang and K.Morita: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 420.
- 48) J.H.Park, D.J.Min and H.S.Song: *Metall. Mater. Trans. B*, **35**(2004), 269.
- 49) H.Kim, W.H.Kim, I.Sohn and D.J.Min: *Steel Res. Int.*, **81**(2010), 261.
- 50) G.Kim and I.Sohn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**(2019), 6575.
- 51) L.Wang, Y.Cui, J.Yang, C.Zhang, D.Cai, J.Zhang, Y.Sasaki and O.Ostrovski: *Steel Res. Int.*, **86**(2015), 670.
- 52) H.Kim and I.Sohn: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1.
- 53) J.Li, Q.Shu and K.Chou: *Ironmaking Steelmaking*, **42**(2015), 154.
- 54) G.H.Kim and I.Sohn: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 86.
- 55) Z.Wang and I.Sohn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**(2018), 4285.

- 56) X.Huang, J.Liao, K.Zheng, H.Hu, F.Wang and Z.Zhang: *Ironmaking Steelmaking*, **41**(2014), 67.
- 57) X.Yu, G.Wen, P.Tang and H.Wang: *Ironmaking Steelmaking*, **36**(2009), 623.
- 58) E.Gao, W.Wang and L.Zhang: *J. Non-Cryst. Solids*, **473**(2017), 79.
- 59) T.Watanabe, H.Hashimoto, M.Hayashi and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 925.
- 60) J.Wei, W.Wang, L.Zhou, D.Huang, H.Zhao and F.Ma: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 643.
- 61) J.Li, W.Wang, J.Wei, D.Huang and H.Matsuura: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 2220.
- 62) L.Zhou, W.Wang and K.Zhou: *Metall. Mater. Trans. E*, **2**(2015), 99.
- 63) M.D.Seo, C.B.Shi, J.W.Cho and S.H.Kim: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 1874.
- 64) Z. Wang and I.Sohn: *Ceram. Int.*, **44**(2018), 19268.
- 65) W.Yan, W.Chen, Y.Yang, C.Lippold and A.McLean: *Ironmaking Steelmaking*, **43**(2016), 316.
- 66) W.Yan, W.Chen, Y.Yang, C.Lippold and A.McLean: *Ironmaking Steelmaking*, **42**(2015), 698.
- 67) J.Gao, G.Wen, Q.Sun, P.Tang and Q.Liu: *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(2015), 1850.
- 68) Z.Zhang, G.Wen, J.Liao and S.Sridhar: *Steel Res. Int.*, **81**(2010), 516.
- 69) B.Lu and W.Wang: *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(2015), 852.
- 70) S.Ozawa and M.Susa: *Ironmaking Steelmaking*, **32**(2005), 487.
- 71) S.Choi, D.Lee, D.Shin, S.Choi, J.Cho and J.Park: *J. Non-Cryst. Solids*, **345-346**(2004), 157.
- 72) M.Hayashi, R.A.Abas and S.Seetharaman: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 691.
- 73) K.Nagata, M.Susa and K.S.Goto: *Tetsu-to-Hagane*, **69**(1983), 1417 (in Japanese).
- 74) W.Yan, W.Chen, Y.Yang, C.Lippold and A.McLean: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1000.
- 75) W.Yan: Ph.D. thesis, University of Science and Technology Beijing, (2016), <http://cdmd.cnki.com.cn/Article/CDMD-10008-1016044564.htm>, (accessed 2015-12-21).
- 76) H.Wang, P.Tang and G.H.Wen: *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, **33**(2011), 544.
- 77) H.Wang, P.Tang, G.Wen and X.Yu: *Ironmaking Steelmaking*, **38**(2011), 369.
- 78) W.Wang, X.Yan, L.Zhou, S.Xie and D.Huang: *Metall. Mater. Trans. B*, **47**(2016), 963.
- 79) Z.Hao, W.Chen and C.Lippold: *Metall. Mater. Trans. B*, **41**(2010), 805.
- 80) L.Zhou, W.Wang, J.Wei and B.Lu: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 665.
- 81) B.Lu, W.Wang, J.Li, H.Zhao and D.Huang: *Metall. Mater. Trans. B*, **44**(2013), 365.
- 82) W.Yan, W.Chen, Y.Yang, C.Lippold and A.McLean: *Steel Res. Int.*, **87**(2016), 173.
- 83) L.Zhou, W.Wang and K.Zhou: *Metals*, **6**(2016), 139.
- 84) H.Zhao, W.Wang, L.Zhou, B.Lu and Y.Kang: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 1510.
- 85) L.Zhang, W.Wang and H.Shao: *J. Iron Steel Res. Int.*, **26**(2019), 336.
- 86) K.Blazek, H.Yin, G.Skoczylas, M.McClymonds and M.Frazer: *AIST Trans.*, **8**(2011), 232.
- 87) J.Liao, Y.Zhang, S.Sridhar, X.Wang and Z.Zhang: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 753.
- 88) Z.Zhang, G.Wen, P.Tang and S.Sridhar: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 739.
- 89) G.Zhang, Y.Zhen and K.Chou: *J. Iron Steel Res. Int.*, **23**(2016), 633.
- 90) Z.Wang and I.Sohn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**(2019), 5632.
- 91) L.Wang, C.Zhang, D.Cai, J.Zhang, Y.Sasaki and O.Ostrovski: *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2017), 516.
- 92) L.Wang, J.Zhang, Y.Sasaki, O.Ostrovski, C.Zhang and D.Cai: *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2017), 1055.
- 93) Q.Wang, J.Yang, C.Zhang, D.Cai, J.Zhang and O.Ostrovski: *J. Iron Steel Res. Int.*, **26**(2019), 374.
- 94) T.Wu, Q.Wang, S.He, J.Xu, X.Long and Y.Lu: *Steel Res. Int.*, **83**(2012), 1194.
- 95) S.Sukenaga, N.Saito, K.Kawakami and K.Nakashima: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 352.
- 96) J.Yang, J.Zhang, Y.Sasaki, O.Ostrovski, C.Zhang, D.Cai and Y.Kashiwaya: *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2017), 2077.
- 97) C.Yang, G.Wen and P.Tang: *Steel Res. Int.*, **87**(2016), 880.
- 98) B.Lu, K.Chen, W.Wang and B.Jiang: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 1496.
- 99) H.Liu, G.Wen and P.Tang: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 843.
- 100) B.Jiang, W.Wang, I.Sohn, J.Wei, L.Zhou and B.Lu: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 1057.
- 101) L.Zhou, H.Li, W.Wang, D.Xiao, L.Zhang and J.Yu: *Metall. Mater. Trans. B*, **49**(2018), 2232.
- 102) D.Xiao, W.Wang and B.Lu: *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(2015), 873.
- 103) F.Dong, Y.Wang and B.Wang: *Special Steel*, **27**(2006), No.6, 7 (in Chinese).
- 104) Z.Li, X.You, M.Li, Q.Wang, S.He and Q.Wang: *Metals*, **9**(2019), 142.
- 105) L.Zhou, H.Li, W.Wang, Z.Wu, J.Yu and S.Xie: *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2017), 2949.
- 106) J.Park, G.H.Kim, J.B.Kim, S.Park and I.Sohn: *Metall. Mater. Trans. B*, **47**(2016), 2582.
- 107) J.Park and I.Sohn: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **109**(2017), 1014.
- 108) T.Watanabe, H.Fukuyama and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **42**(2002), 489.
- 109) D.J.Kim and J.H.Park: *Metall. Mater. Trans. B*, **43**(2012), 875.
- 110) Q.Wang, S.Qiu and P.Zhao: *Metall. Mater. Trans. B*, **43**(2012), 424.
- 111) L.Zhang, W.Wang, S.Xie, K.Zhang and I.Sohn: *J. Non-Cryst. Solids*, **460**(2017), 113.
- 112) S.He, Q.Wang, J.Zeng, M.Zhang and B.Xie: *J. Iron Steel Res.*, **12**(2009), 59.
- 113) M.Kim and Y.Kang: *Calphad*, **61**(2018), 105.
- 114) X.Yu, G.Wen, P.Tang, F.Ma and H.Wang: *J. Iron Steel Res. Int.*, **18**(2011), 20.
- 115) W.Yan, W.Chen, L.Carsten and H.Zheng: *Special Steel*, **34**(2013), No.1, 45 (in Chinese).
- 116) T.Hiromoto, T.Shima and R.Sato: 62nd Steelmaking Conf. Proc., Iron and Steel Society, Warrendale, PA, (1979), 40.
- 117) X.Qiu, B.Xie, X.Qing, J.Diao, Q.Huang and S.Wang: *J. Iron Steel Res. Int.*, **20**(2013), 27.
- 118) J.Diao, B.Xie, N.Wang, S.He, Y.Li and F.Qi: *ISIJ Int.*, **47**(2007), 1294.
- 119) J.Cho, S.Yoo, M.Park, J.Park and K.Moon: *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2017), 187.
- 120) Z.Wang, Q.Shu, X.Hou and K.Chou: *Ironmaking Steelmaking*, **39**(2012), 210.
- 121) L.Sun, H.Wang, M.Jiang, Q.Lin, C.Liu and Y.Zou: *Adv. Mater. Res.*, **189-193**(2011), 107.
- 122) K.Zheng, Z.T.Zhang, L.L.Liu and X.D.Wang: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014), 1389.
- 123) H.Park, J.Y.Park, G.H.Kim and I.Sohn: *Steel Res. Int.*, **83**(2012), 150.
- 124) C.Feng, M.Chu, J.Tang, J.Qin, F.Li and Z.Liu: *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **23**(2016), 868.
- 125) G.Wen, S.Sridhar, P.Tang, X.Qi and Y.Liu: *ISIJ Int.*, **47**(2007), 1117.
- 126) S.He, X.Long, J.Xu, T.Wu and Q.Wang: *Ironmaking Steelmaking*, **39**(2012), 593.
- 127) H.Nakada and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 441.
- 128) Z.Wang, Q.Shu and K.Chou: *Metall. Mater. Trans. B*, **44**(2013), 606.
- 129) X.Qi, G.Wen and P.Tang: *J. Non-Cryst. Solids*, **354**(2008), 5444.
- 130) D.Zheng, J.Li, C.Shi and J.Ju: *Ironmaking Steelmaking*, **45**(2018), 135.
- 131) P.Hu, X.Wang, J.Wei, M.Yao and Q.Guo: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 892.
- 132) C.Yang, G.Wen, Q.Sun and P.Tang: *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2017), 1292.