Regular Article

Estimation of Changes in Content and Characteristics of Mold Flux during Continuous Casting

Shuhei IRIE^{1)*}, Kenji TSUZUMI¹⁾, Akitoshi MATSUI¹⁾ and Naoki KIKUCHI¹⁾

1) Steelmaking Research Department, Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation

Abstract: Estimation of changes in mold flux composition and physical properties during casting was investigated for control of slab surface quality. In this study, 0.7 mass% Al steel and normal Al-killed steel were cast with three kinds of mold flux having Al_2O_3 contents of 1.3 to 6.0 mass% and different basicities. The results can be summarized as follows:

- (1) The Al_2O_3 content of these mold fluxes increased to 30 mass% during continuous casting. The composition change of the mold flux can be reproduced by the Equilibrium Effective Reaction Zone Model (EERZM) by fitting parameters, referring to the casting results.
- (2) The analysis by EERZM revealed that the viscosity of the mold flux and throughput of the molten steel affect the rate of increase of the Al_2O_3 content in the mold flux.
- (3) The change of mold flux physical properties was estimated based on flux composition changes. The change of the crystallization temperature and main crystal can be estimated by FactSage.
- (4) Mold flux viscosity can be estimated by revising the modified Iida's equation, which considers the effect of Al_2O_3 as an amphoteric oxide.

Keywords: continuous casting; high Al steel; mold flux; composition change; modelling; crystallization temperature; viscosity.

Received on Mar. 31, 2021; Accepted on Jun. 10, 2021

* Corresponding author. E-mail: shu-irie@jfe-steel.co.jp, Address: JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama Hiroshima 721-8510

© 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/>).

モールドフラックスの組成変動および特性変動の推算

入江 脩平^{1)*}・鼓 健二¹⁾・松井 章敏¹⁾・菊池 直樹¹⁾

Estimation of Changes in Content and Characteristics of Mold Flux during Continuous Casting

Shuhei IRIE, Kenji TSUZUMI, Akitoshi MATSUI and Naoki KIKUCHI

1. 緒言

モールドフラックスは鋼の連続 casting において重要な役割を持っている。その役割とは、①溶鋼の保温 ②溶鋼の再酸化防止 ③介在物の吸着 ④凝固シェルの緩冷却化 ⑤ casting 型と凝固シェルの潤滑性確保である¹⁻³⁾。高品質な鋳片を生産し、安定的な生産を実現するためには、溶鋼成分や、 casting 条件に応じて、上記役割を果たすことのできる最適なモールドフラックスを設計、使用することが極めて重要である。通常、モールドフラックスは溶鋼成分、 casting 条件を基に適正な特性を設計し使用されているが、適正な特性をもつモールドフラックスであっても、操業上問題となることがある。例えば、高 Al、高 Mn、高 Ti 鋼などの高合金鋼 casting 時のモールドフラックスの組成変動³⁻¹³⁾がそれにあたる。

高合金鋼 casting 時のモールドフラックスの組成変動は、溶鋼-モールドフラックス間の酸化還元反応が原因で起こる³⁻⁹⁾と報告されている。一般に、モールドフラックスには、一定量の SiO₂が含まれている。高合金鋼に含まれる Al、Mn、Ti などの元素がモールドフラックス中の SiO₂を還元してしまい、自身も酸化されることで、モールドフラックスの組成が著しく変化させる。その結果、モールドフラックスの特性が casting 中に大きく変化し、 casting が不安定になり、トラブルや casting 性欠陥などを引き起こす^{3-6,9)}。よって、高合金鋼 (高 Al、Mn、Ti 鋼) の品質向上および casting 安定性向上のためには、 casting 中のモールドフラックスの組成変動を把握することが重要となる。

高合金鋼 (高 Al、高 Mn、高 Ti 鋼) における casting 不安定化のメカニズムを高 Al 含有鋼の場合を例に説明する。高 Al 含有鋼 casting 中は、溶鋼-モールドフラックス間の Si-Al の酸化還元反応 (式 (1)) が進む。

この反応により、モールドフラックス中の SiO₂濃度が大きく低下、Al₂O₃濃度が大きく上昇し、モールドフラックス

の組成および塩基度が大きく変化する。高 Al 含有鋼の casting 中にはモールドフラックス内の Al₂O₃濃度が 5 mass% 以下から最大約 35 mass% まで上昇し、SiO₂濃度は 40 mass% 以上から約 20 mass% まで低下すると報告されている³⁻⁶⁾。SiO₂はモールドフラックスの主成分であり、かつ、モールドフラックスの特性に大きく影響を与える溶融酸化物内のネットワークへの重要な因子であるため、 casting 安定性において重要な特性である結晶化温度や粘度などが大きく変化し、凝固シェル- casting 型間へのモールドフラックスの流入が不均一になり、大きなディプレッションを生成する。その結果、割れや重大なトラブルであるブレイクアウト (BO) を引き起こすことになる^{3-6,9)}。

本報では、高合金鋼における casting 不安定化を防止することを目的に、テスト casting およびモールドフラックスの特性測定を実施し、モールドフラックスの組成変動により起こる特性変動を予測する手段として、

- ・ casting 中のモールドフラックスの組成変動を推算するモデル
- ・ 組成変動による結晶化温度の変化を推算するモデル
- ・ 組成変動による粘度の変化を推算するモデル

を検討し、これらの妥当性を検証した。今回は、モールドフラックスの組成、特性が特に大きく変化する高 Al 含有鋼 casting 時のモールドフラックスを対象とした。

2. 実験方法および計算方法

2・1 組成変動予測モデル

溶鋼-モールドフラックス間の Si-Al 酸化還元反応によるモールドフラックスの組成変動を予測するモデルを検討した。高 Al 含有鋼 casting 時のモールドフラックスの組成変動を予測するモデルは種々提案されている¹⁴⁻¹⁶⁾。今回は、熱力学計算 (FactSage) と混合モデル (ERZM: Effective Reaction Zone Model) を組み合わせたモデル (EERZM: Equilibrium Effective Reaction Zone Model)¹⁷⁾を採用した。このモデルは、Van Ende and Jung が高合金鋼 casting 中のモールドフラッ

2021 年 3 月 31 日受付 2021 年 6 月 10 日受理 (Received on Mar. 31, 2021; Accepted on Jun. 10, 2021)

1) JFE スチール (株) スチール研究所 (Steelmaking Research Department, Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation)

* Corresponding author. E-mail: shu-irie@jfe-steel.co.jp, Address: JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama Hiroshima 721-8510

© 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).

クスの組成変動を再現するために提案した熱力学計算 (FactSage) と混合モデル (ERZM) を組み合わせたモデル (EERZM) である¹⁷⁾。

FactSage は多成分系 (多元系) の熱力学的平衡状態を計算するソフトウェアである。酸化物系の平衡状態図や合金状態図の計算、電位 -pH 図の作成、熔融スラグ・ガラスの粘度の予測、熱力学データベースの作成等の機能を持っている。

混合モデル (ERZM) は、反応速度、物質移動をゾーン間の混合によって模擬する単純なモデルである¹⁸⁻²⁰⁾。このモデルでは、2つの相の界面付近の反応領域を複数のゾーンに分割し、各ゾーン間の平衡反応を計算し、その後、混合することで反応速度および物質移動を模擬する。このとき、各ゾーンの厚み (体積) を変更することで、界面反応の反応速度および各相内の物質移動の程度を模擬しており、平衡反応のみ考慮しているモデルではあるが、反応速度、物質移動を考慮した組成変動を再現することができる。

今回用いたモールドフラックス組成変動予測モデルの模式図を Fig.1 に示す¹⁷⁾。このモデルでは、熔融モールドフラックスを Slag layer1, Slag layer2, Slag layer3 に3分割し、溶鋼を Steel layer の1層としている。これらの厚みを変更することで、上述したように、溶鋼-モールドフラックス間の反応の反応速度、モールドフラックス内の物質移動を模擬している。つまり、これらの各層の厚みが本モデルのパラメータである。

モデル上の仮定を以下に示す。

- ・溶鋼層 (Steel layer) と溶鋼層に接しているモールドフラックス層 (Slag layer1) の温度は同じである。
- ・系に投入されるモールドフラックスは全て熔融した状態で系内に流入する。
- ・モールドフラックスの系外への流出はモールドフラックス消費量と同じで、各layer厚みに応じて、各layerから流出する。

- ・各 Slag layer および Steel layer のサイズはモールドの厚み、幅と同じとする。
- ・ casting 中の各 Slag layer, Steel layer の厚みは一定であるとする。
- ・平衡反応の計算には固相、液相共に考慮する。
- ・モデル上の Slag layer 全体の厚みは、 casting 時の熔融モールドフラックス層の厚みと同じとする。

計算手順を簡単に説明する。まず、溶鋼と溶鋼に近接するモールドフラックス層間 (Steel layer-Slag layer1 間) の平衡反応を計算する。次に、Slag layer1 から Slag layer3 の物質の流入を順に計算する。この時に各layerの流出量はモールドフラックス消費量に熔融モールドフラックス層全体の厚みに対する各layerの厚みの比率をかけた量とし、流入については上方のlayerから各layerの流出量と同量を流入させる。Slag layer3 については使用しているモールドフラックスをモールドフラックス消費量と同量分流入させる。最後に、隣り合う slag layer 同士で各layerの50%ずつを混合させる。この時のモールドフラックス全体の平均組成を結果として出力する。これらの手順を1stepとして繰り返し計算を行なう。今回は1stepを1 minとした。計算条件を Table 1 に示す。各layerでそれぞれ温度は一定とし、介在物は全て Al_2O_3 と仮定し、一定量が溶鋼からモールドフラックスに流入するとした。

検証対象としたテスト casting の casting 条件を Table 2 に示す。今回対象にしたのは、中炭 -0.7 mass%Al 鋼および極低炭、低炭 Al キルド鋼である。モールドフラックスは塩基度や

Table 1. Calculation condition.

Temperature of layer	Steel layer Slag layer1	1550°C
	Slag layer2	1500°C
	Slag layer3	1450°C
Inclusion	Concentration of Al_2O_3	20 ppm
	Removal rate	15%

Fig. 1. Schematic of Equilibrium Effective Reactions Zone Model in mold flux. (Online version in color.)

特性が異なる3種類のFlux A, Flux B, Flux Eを用いた。また、各Caseでスループット指数 I_{TP} が異なる条件とした。スループット指数 I_{TP} は、各Caseのモールドフラックス流量に対する溶鋼流量 $R_{Steel-Mold\ flux}$ をCase1の場合を1として指数化したものである。モールドフラックス流量に対する溶鋼流量 $R_{Steel-Mold\ flux}$ は式(2)で表される。

$$R_{Steel-Mold\ flux} = \frac{Q_{Steel}}{Q_{Mold\ flux}} = \frac{\rho \times V_c \times t_{slab} \times w_{slab}}{C_{Mold\ flux} \times V_c \times 2 \times (t_{slab} + w_{slab})} \quad \text{.....(2)}$$

$R_{Steel-Mold\ flux}$ [t/kg]: モールドフラックス流量に対する溶鋼流量, Q_{Steel} [t/min]: 溶鋼流量 (=スループット), $Q_{Mold\ flux}$ [kg/min]: モールドフラックス流量, ρ [t/m³]: 溶鋼の密度, V_c [m/min]: casting速度, t_{slab} [m]: casting厚み, w_{slab} [m]: casting幅, $C_{Mold\ flux}$ [kg/m²]: モールドフラックス消費量

これらの条件で行なったテスト castingの Al_2O_3 濃度変化の実績に対して、モデルパラメータである各層厚み ($t_{slag\ layer1}$, $t_{slag\ layer2}$, $t_{slag\ layer3}$, $t_{steel\ layer}$) を種々変更し計算を行ない、チューニングを行なった。

2・2 特性推算モデル

castingの安定性に大きな影響を与えるモールドフラックスの特性、結晶化温度と粘度について推算する手法を検討した。

検討のために用いたモールドフラックスの組成、特性をTable 3に示す。塩基度の異なるFlux B~Dおよびそれぞれのモールドフラックスにおいて Al_2O_3 濃度の上昇を模擬したモールドフラックスを対象とした。各特性の推算にはFactSageを用いた。結晶化温度は固相が存在する最高温度とし、主結晶種は結晶化温度で存在する固相とした。粘度はFactSageのViscosityモジュールを用いて各組成の1573 Kにおけるスラグの粘度を算出した。モールドフラックスの各特性の測定は以下に行なった。主結晶種は溶融したモールドフラックスを水冷銅板で急冷し得られたサンプルを粉末X線回折測定法(粉末XRD)にて同定した。結晶

Table 2. Casting conditions.

		Case1	Case2	Case3	Case4
Steel composition [mass%]		C	0.17	0.002	0.02
		Al	0.7	0.04	0.02
Mold flux		Flux A	Flux B	Flux E	
Original composition of Al ₂ O ₃ [mass%]		1.3	1.6	6.0	
Basicity T.CaO/SiO ₂ [–]		0.6	1.2	0.7	
Viscosity at 1573 K [poise]		1.7	0.9	4.0	
Crystallization Temperature [°C]		860	1130	960	
Casting machine		X		Y	
Casting velocity V _c [m/min]		1.0	0.8	1.8	1.6
Slab thickness t _{slab} [mm]		235		260	
Slab width W _{slab} [mm]		1450		1500	1615
I _{TP} [–]		1.0	0.81	1.60	1.79

化温度は示差走査熱量計 (DSC) を用いて、1300℃から4℃/minの冷却条件で測定した。粘度は回転粘度計を用いて、1573 Kで測定した。

3. 実験結果および計算結果

3・1 組成変動予測モデル

テスト castingにおけるモールドフラックス中の Al_2O_3 濃度変化の実績をFig.2に示す。溶鋼中のAl濃度が高いCase1およびCase2ではモールドフラックス中の Al_2O_3 濃度が casting中に大きく変化した。また、塩基度の高いFlux Bを用いているCase2において、モールドフラックス中の Al_2O_3 濃度が最も高くなり、 Al_2O_3 濃度が約30 mass%まで上昇した。一方、溶鋼中のAl濃度が低いCase3およびCase4においてもモールドフラックス中の Al_2O_3 濃度は約5 mass%程度上昇した。

Fig.2の Al_2O_3 濃度変化の実績に対して、モデルパラメータをチューニングした結果をFig.3に示す。全Caseにおいて、特定のパラメータに設定することで、テスト casting時の

Table 3. Compositions and measured characteristics of mold fluxes.

	Composition [mass%] Al_2O_3	T.CaO/SiO ₂ [-]	Viscosity [poise]	Crystallization temperature [°C]
B	1.6	1.2	0.9	1130
B-10	11.3	1.49	1.3	1000
B-20	20.7	2.12	1.8	1130
B-30	29.5	3.45	2.7	1160
C	1.6	1.4	0.7	1145
C-10	11.3	1.78	0.9	1020
C-20	20.7	2.72	1.2	1150
C-25	25.1	3.54	1.7	1200
C-30	29.5	5.13	2.3	1245
D	9.5	1.81	0.8	1030
D-10	19.3	2.78	1.0	1150
D-15	24.1	3.78	1.1	1165
D-22	31.3	7.77	1.1	1200
D-27	34.5	7.79	1.5	1255

Fig. 2. Change in Al_2O_3 content in mold flux during test casting.

Al₂O₃濃度変化の実績を再現できた。各CaseにおいてAl₂O₃濃度変化の実績を再現できたモデルパラメータをTable 4に示す。ここで、モデルパラメータ $r_{Steel\ layer}$, $r_{Slag\ layer1}$, $r_{Slag\ layer2}$, $r_{Slag\ layer3}$ は、溶融モールドフラックス層全体の厚み $t_{Total\ slag\ layer}$ に対する各layerの厚みの比率である(式(3), 式(4))。

$$r_i = \frac{t_i}{t_{total\ slag\ layer}} \dots\dots\dots(3)$$

$i = Steel\ layer, Slag\ layer1, Slag\ layer2, Slag\ layer3$

$$t_{Total\ slag\ layer} = t_{Slag\ layer1} + t_{Slag\ layer2} + t_{Slag\ layer3} \dots\dots\dots(4)$$

r_i [-] : モールドフラックス層全体の厚みに対する各layerの厚みの比, t_i [mm] : 各layerの厚み, $t_{Total\ layer}$ [mm] : モールドフラックス層全体の厚み

Table 4に示したように、各Caseにおけるモデルパラメータは異なっていた。各Case間でのモデルパラメータの違いは、モールドフラックスの特性およびスループットの違いによるものだと考えられる。モールドフラックスの初期組成の粘度と $r_{Slag\ layer1}$ の関係および、スループット指数 I_{TP} と $r_{Steel\ layer}$ の関係をFig.4に示す。モールドフラックスの初期組成の粘度が高いほど、Slag layer1の厚みが小さくなり、ス

Fig. 3. Change of measured and calculated Al₂O₃ content in mold flux during test casting.

Table 4. Casting condition and model parameters.

	Case1	Case2	Case3	Case4
Flux	Flux A	Flux B	Flux E	
Viscosity [poise]	1.7	0.9	4.0	
I_{TP} [-]	1.0	0.81	1.60	1.79
$r_{Slag\ layer3}$ [-]	0.5	0.3	0.53	0.53
$r_{Slag\ layer2}$ [-]	0.3	0.1	0.43	0.43
$r_{Slag\ layer1}$ [-]	0.2	0.6	0.03	0.03
$r_{Steel\ layer}$ [-]	0.5	0.4	1.5	2.5

ループット指数が大きいほど、Steel layerの厚みが大きくなっていることが分かる。

3・2 特性推算モデル

FactSageを用いた主結晶種、結晶化温度の推算結果をそれぞれTable 5, Fig.5, Fig.6に示す。FactSageによる主結晶種の推算結果は実測した主結晶種と合致した。また、結晶化温度については、対象モールドフラックス全体で実測値と推算値の差の絶対値の平均が約50℃と大きかったが、

(a)

(b)

Fig. 4. (a) Relationship between viscosity of mold flux and $r_{Slag\ layer1}$ and (b) Relationship between I_{TP} and $r_{Steel\ layer}$.

Table 5. Comparison of main crystal estimated by FactSage to measured main crystal.

	Composition [mass%]	T.CaO/SiO ₂ [-]	Measured main crystal	Main crystal calculated by FactSage
	Al ₂ O ₃			
B	1.6	1.2	Cuspidine	Cuspidine
B-10	11.3	1.49	Cuspidine	Cuspidine
B-20	20.7	2.12	Ghelenite	Ghelenite
B-30	29.5	3.45	Ghelenite	Ghelenite
C	1.6	1.4	Cuspidine	Cuspidine
C-10	11.3	1.78	Cuspidine	Cuspidine
C-20	20.7	2.72	Mayenite	Mayenite
C-25	25.1	3.54	Mayenite	Mayenite
C-30	29.5	5.13	Mayenite	Mayenite

Fig. 5. XRD pattern of B(upper) and B-20(lower).

Fig. 6. Comparison of crystallization temperature estimated by FactSage to measured crystallization temperature.

Al_2O_3 濃度の変化に対する結晶化温度の傾向は全てのモールドフラックスにおいて実測値と概ね一致した。

FactSageを用いた粘度の推算結果をFig.7に示す。グラフから分かるように、 Al_2O_3 濃度の変化に対する粘度の傾向が実測値と合致しなかった。特に、 Al_2O_3 濃度が25 mass%以上の領域で実測値とFactSageの推算値の乖離が大きい。この理由は Al_2O_3 濃度が高く塩基度が高い領域での両性酸化物 Al_2O_3 の塩基度への寄与がFactSageでは十分再現できていないことにあると考えられる。

4. 考察

4・1 モールドフラックス特性、鑄造条件とモデルパラメータの関係

Fig.4に示したように、モールドフラックスの初期組成の粘度と $r_{\text{Slag layer1}}$ の間およびスループット指数 I_{TP} と $r_{\text{Steel layer}}$ の間には相関があった。それぞれについて考察を行なった。

まず、モールドフラックスの初期組成の粘度とslag layer1の厚みの関係について考察する。これは、モールドフラックス内の Al_2O_3 の物質移動に関係していると考えられる。スループット指数 I_{TP} の差が小さいCase1,Case2を例に、モールドフラックスの初期組成の粘度のSlag layer1の

厚みに対する影響の推定メカニズムをFig.8に示す。Flux BはFlux Aに比べて初期組成の粘度が低く、熱対流や攪拌の影響を受けやすいことから、溶融モールドフラックス内の Al_2O_3 の物質移動が定性的に速い。そのため、 Al_2O_3 はモールドフラックス中でより上方へ移動しやすく、溶鋼-モールドフラックス界面付近の Al_2O_3 濃度が低下する。その結果、溶鋼-モールドフラックス界面での酸化還元反応(反応(1))が促進され、モールドフラックス中の Al_2O_3 濃度が上昇することになる。今回のモデルでは、 Al_2O_3 がより上方に移動することが、溶鋼-モールドフラックス界面に隣接するSlag layer1の厚みが大きいことに相当するため、初期組成の粘度の低いFlux Bを用いているCase2の方がSlag layer1の厚みが大きいと考えられる。

次に、スループット指数 I_{TP} とSteel layerの厚みの関係について考察する。これは、溶鋼の更新率に関係していると考えられる。スループット指数 I_{TP} のSteel layerの厚みに対する影響の推定メカニズムをFig.9に示す。スループット指数 I_{TP} が大きいことは、溶鋼の更新率が高いことを意味しており、単位時間当たりにモールドフラックスと反応する溶鋼量も多くなるため、本モデル上では、Steel layerの厚みが大きいことに相当する。よって、スループット指数 I_{TP} が大きい鑄造条件では、Steel layerの厚みが大きくなると考

Fig. 7. Comparison of viscosity estimated by FactSage to measured viscosity.

えられる。

以上の考察より、モデルパラメータのSlag layer1とモールドフラックスの初期組成の粘度、Steel layerとスループット指数 I_{TP} には相関があり、モールドフラックスの初期組成の粘度とスループット（溶鋼流量）がモールドフラックス中の Al_2O_3 濃度増加速度に大きく影響を及ぼしていると考えられる。また、Fig.4の関係を用いて、鑄造条件およびモールドフラックスの特性からこれらのモデルパラメータを決定できる可能性があると考えられる。

4・2 粘度推算式の適用

Fig.7に示したようにFactSageを用いた粘度の推算値は Al_2O_3 濃度の変化に対する粘度の傾向が実測値と合致しなかった。そこで、過去に提案されている粘度推算式を適用し、実測値の傾向を再現できるか検証した。

熔融酸化物の粘度推算式は種々提案されており、数多く存在している²¹⁻³⁰⁾。しかし、導出に用いた組成領域内での使用に限られ、その組成領域外では精度が大幅に低下する。これらの粘度推算式の評価を行なったのが、ROUND ROBINプロジェクト（1997-2000年）である³¹⁾。この報告

書では、鋼の連続鑄造用モールドフラックスに対する推算精度が高いのは、修正Iidaの式³⁰⁾、Ribouldの式²³⁾であると報告されている。その中でも修正Iidaの式が最も精度が高く、さらに、組成や塩基度による両性酸化物の挙動の変化を考慮できるため、今回のような広い Al_2O_3 濃度範囲での粘度推算に適している。修正Iidaの式は式(5)～(10)で表される。

$$\mu_{calc} = A\mu_0 \exp\left(\frac{E}{Bi^{(j)}}\right) \dots\dots\dots (5)$$

$$\mu_0 = \sum \mu_{0i} X_i \dots\dots\dots (6)$$

$$Bi = \frac{\sum (\alpha_i W_i)_B + \sum (\alpha_i W_i)_{Am2}}{\sum (\alpha_i W_i)_A + \sum (\alpha_i W_i)_{Am1}} \dots\dots\dots (7)$$

$$Bi^{(j)} = \frac{\sum (\alpha_i W_i)_B + \sum (\alpha_i^* W_i)_{Am2}}{\sum (\alpha_i W_i)_A + \sum (\alpha_i^* W_i)_{Am1}} \dots\dots\dots (8)$$

$$A = 1.029 - 2.078 \times 10^{-3} T + 1.050 \times 10^{-6} T^2 \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 8. Effect of viscosity on thickness of slag layer1. (Online version in color.)

Fig. 9. Effect of ITP on thickness of Steel layer. (Online version in color.)

$$E = 28.46 - 2.0884 \times 10^{-2} T + 4.000 \times 10^{-6} T^2 \quad (10)$$

μ_{calc} [Pa·sec] : 推算粘度, A, E [-] : 定数, μ_0 [Pa·sec] : 仮想単分子融体の粘度, μ_{0i} [Pa·sec] : 各酸化成分の仮想融体の粘度, Bi [-] : 塩基度指標, α_i [-] : 各酸化物の固有係数, W_i [mass%] : 各酸化物の質量パーセント, $Bi^{(j)}$ [-] : 修正した塩基度指標, j [-] : 修正した固有係数の個数, α_i^* [-] : 修正した固有係数, T [K] : 温度

修正Iidaの式では、熔融酸化物の組成と粘度の関係式を実測データによって補正することができる。具体的には、両性酸化物の固有係数 α_i を一定値ではなく、両性酸化物の質量パーセント W_i と塩基度指標Biの関数 α_i^* とにおいて、推算粘度 μ_{calc} と実測粘度の誤差が最小となるようにフィッティングする。

Iidaは Al_2O_3 濃度が12 mass%以下の濃度範囲の粘度測定データを基に、連続铸造用モールドフラックス向けの α^* Al_2O_3 を1次関数として提案している³⁰⁾。今回はさらに高い Al_2O_3 濃度範囲まで精度よく推算する必要があるため、 $\alpha^*_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の関数形も含めて検討を行なった。補正のための粘度測定データはTable 3のデータを用いた。 μ_{0i} , α_i は文献値を用いた³⁰⁾。検討の結果、 Al_2O_3 の固有係数 $\alpha^*_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が以下の

W_i と Bi の3次関数(式(11))として得られた。

$$\begin{aligned} \alpha^*_{\text{Al}_2\text{O}_3} = & 1.37Bi - 2.27 \times 10^{-1} Bi^2 \\ & + 1.15 \times 10^{-2} Bi^3 - 4.07 \times 10^{-1} W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ & + 1.84 \times 10^{-2} W_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - 2.6 \times 10^{-4} W_{\text{Al}_2\text{O}_3}^3 + 1.98 \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)を用いた修正Iidaの式の推算結果をFig.10に示す。グラフから分かるように、修正Iidaの式による推算値は、FactSageによる推算値とは異なり、 Al_2O_3 濃度変化に対する粘度の傾向を再現することができている。これは、塩基度、 Al_2O_3 濃度によって変化する Al_2O_3 の固有係数の傾向を再現できているからだと考えられる。よって、式(11)を用いることで、 Al_2O_3 濃度が大きく変化する高Al含有鋼 casting中のモールドフラックスの粘度を精度よく推算できる。

5. 結言

高合金鋼における安定铸造を目的に、高Al含有鋼 casting中のモールドフラックスの組成変動と、それに伴う特性変動を予測する手法を検討し、以下の知見が得られた。

- (1) 0.7 mass%Al鋼および通常Alキルド鋼に対し、 Al_2O_3 濃度(1.3~6.0 mass%)、塩基度の異なる3種類のモールドフラックスを適用した。铸造中に鋼中[Al]によ

Fig. 10. Comparison of viscosity estimated by Modified Iida's formula to measured viscosity.

てモールドフラックス中の酸化物が還元されることで、 Al_2O_3 濃度が最大約30 mass%まで上昇した。 casting中の成分変化を組成変動モデル (Equilibrium Effective Reaction Zone Model) によって再現した。

- (2) 得られたモデルパラメータ (Slag layer, Steel Layer厚み等) と、 casting条件、モールドフラックスの物性との関係を考察した結果、モールドフラックスの粘度とスループット (溶鋼流量) がモールドフラックス中の Al_2O_3 濃度増加速度に大きく影響を及ぼす。
- (3) 熱力学ソフトFactSageを用いて主結晶および結晶化温度を推算した結果、主結晶種は推算結果と実測結果で合致し、結晶化温度の推算値と実測値の誤差は約50℃であった。また、モールドフラックス中の Al_2O_3 濃度変化に対する主結晶および結晶化温度の変化を推算できた。
- (4) FactSageを用いて粘度を推算した結果、モールドフラックス中の Al_2O_3 濃度変化に対する粘度の変化は推算できなかった。一方、組成による両性酸化物の塩基性挙動変化を考慮した修正Iidaの式を、 Al_2O_3 濃度が1.6 mass%～34.5 mass%のモールドフラックスの粘度測定データを用いて補正した結果、モールドフラックス中の Al_2O_3 濃度変化に対する粘度変化を推算できた。

文 献

- 1) K.C.Mills and A.B.Fox: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1479. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1479>
- 2) K.C.Mills: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 1. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-231>
- 3) K.C.Mills: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 14. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-355>
- 4) T.Miyake, J.Yoshida and T.Mimura: Proc. 13th China-Japan Symp. on Science Technology of Iron and Steel, The Chinese Society for Metals, Beijing, (2013), 171.
- 5) J.Rudnizki, R.Shepherd, E.Balichev, S.Karrasch and F.Kruger: Proc. 8th European Continuous Casting Conf. (ECCC), ASMET, Leoben, (2014), 1013.
- 6) W.Wang, B.Lu and D.Xiao: *Metall. Mater. Trans. B*, **47**(2016), 384. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0474-z>
- 7) J.-W.Cho, S.Yoo, M.-S.Park, J.-K.Park and K.-H.Moon: *Metall. Mater. Trans. B*, **48**(2017), 187. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0818-3>
- 8) M.-S.Kim, M.-S.Park, S.-E.Kang, J.-K.Park and Y.-B.Kang: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 686. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-603>
- 9) S.He, Z.Li, Z.Chen, T.Wu and Q.Wang: *Steel Res. Int.*, **90**(2019), 1800424. <https://doi.org/10.1002/srin.201800424>
- 10) K.Watanabe, H.Takahashi, A.Kiyose and K.Miyazawa: *CAMP-ISIJ*, **8**(1995), 160 (in Japanese).
- 11) A.Kiyose, H.Goto, K.Miyazawa, K.Watanabe, H.Takahashi and W.Yamada: *CAMP-ISIJ*, **8**(1995), 161 (in Japanese).
- 12) H.Nishikawa, I.Kimura, H.Bada, S.Moriwaki, N.Otani and F.Sudo: *Tetsu-to-Hagane*, **70**(1984), S927 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.70.12_S923
- 13) T.Kishi, H.Tsuboi, H.Takeuchi, T.Nakano, M.Yamamiya and T.Ando: *Seitetsu Kenkyu*, **324**(1987), 10 (in Japanese).
- 14) Q.Wang, S.Qiu and P.Zhao: *Metall. Mater. Trans. B*, **43**(2012), 424. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9600-8>
- 15) Y.-B.Kang, M.-S.Kim, S.-W.Lee, J.-W.Cho, M.-S.Park and H.-G.Lee: *Metall. Mater. Trans. B*, **44**(2013), 309. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9769-5>
- 16) M.-S.Kim and Y.-B.Kang: *Calphad*, **61**(2018), 105. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.010>
- 17) M.-A.van Ende and I.-H.Jung: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 489. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.489>
- 18) Y.-s.Hsieh, Y.Watanabe, S.Asai and I.Muchi: *Tetsu-to-Hagane*, **69**(1983), 596 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.69.6_596
- 19) R.Ding, B.Blanpain, P.T.Jones and P.Wollants: *Metall. Mater. Trans. B*, **31**(2000), 197. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0145-5>
- 20) M.-A.van Ende, Y.-M.Kim, M.-K.Cho, J.Choi and I.-H.Jung: *Metall. Mater. Trans. B*, **42**(2011), 477. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9495-4>
- 21) K.Nakajima, H.Mizukami, M.Kawamoto and Z.-i.Morita: *Tetsu-to-Hagane*, **80**(1994), 509 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.80.7_509
- 22) M.Kosaka and S.Minowa: *Tetsu-to-Hagane*, **52**(1966), 1039 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.52.7_1039
- 23) P.V.Riboud, Y.Roux, L.-D.Lucas and H.Gaye: *Fachber. Hüttenprax. Metallweiterverarb.*, **19**(1981), 859 (in German).
- 24) M.D.Lanyi and C.J.Rosa: *Ironmaking Steelmaking*, **9**(1982), 25.
- 25) K.Koyama, Y.Nagano and T.Nakano: *Seitetsu Kenkyu*, **324**(1987), 39 (in Japanese).
- 26) M.Hanao, M.Kawamoto, T.Tanaka and M.Nakamoto: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 346. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.346>
- 27) E.Benavidez, L.Santini, M.Valentini and E.Brandaleze: *Procedia Mater. Sci.*, **1**(2012), 389. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.052>
- 28) X.Qi, G.-h.Wen and P.Tang: *J. Iron Steel Res. Int.*, **17**(2010), 6. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60105-7](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60105-7)
- 29) Z.Zhang, G.Wen, P.Tang and S.Sridhar: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 739. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.739>
- 30) T.Iida: Estimation of Viscosities of Slags and Glasses, AGNE Gijutsu Center, Tokyo, (2003) (in Japanese).
- 31) K.C.Mills, L.Chapman, A.B.Fox and S.Sridhar: *Scand. J. Metall.*, **30**(2001), 396. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0692.2001.300608.x>