巻き込まれ難いMelilite結晶系高塩基度 高粘度モールドフラックス

塚口 友一*・花尾 方史*・川本 正幸*・足立 学*²・林 浩史*³

Development of Anti-entrapment Mould Flux which Crystallizes into Melilite as a Main Phase

Yuichi TSUKAGUCHI, Masahito HANAO, Masayuki KAWAMOTO, Manabu ADACHI and Hiroshi HAYASHI

Synopsis : Two characteristics, high basicity and high viscosity, are required for the anti-entrapment mould flux. However, it had been difficult to apply the high basicity and high viscosity mould flux for a round billet casting because of heat flux fluctuations in the mould.

We supposed that the heat flux fluctuations were caused by unstable crystallization of the flux film between the mould and the solidified shell. Assuming that the contaminating constituents which do not compose the main crystal phase bring the unstable crystallization of the flux film, we have researched an adequate main crystal for the high basicity and high viscosity mould flux which has proper composition and melting point. As a result, there was no proper single crystal, but we have found an adequate combination of two crystals, gehlenite and akermanite. These two crystals have similar constructions each other to make a solid solution, melilite. Melilite behaves as a single phase crystal as well as it can take any compositions between gehlenite and akermanite. These properties of melilite diminish restraints on mould flux design.

Consequently, we have successfully developed the anti-entrapment mould flux for the round billet casting, achieving a result to reduce mould flux defects effectively.

Key words: round billet casting; mould flux; entrapment; melilite; crystallization.

1. 緒言

モールドフラックスは、鑄型内において潤滑、保温、断気、非金属介在物の溶解除去、熱流束の制御という多面的な役割を果たしている。一方、モールドフラックスが溶鋼中に巻き込まれると鑄片の欠陥となるので、巻き込まれ難さを支配するモールドフラックスの特性に関して、従来多くの研究がなされている。例えばOtsukaらは、モールドフラックスの粘度の増大が、巻き込み臨界となる溶鋼表面流速および湯面変動値を上昇させるという計算結果を報告している¹⁾。ほかにも高粘度化の有効性を示す報告は多い^{2,3)}。一方、Watanabeらは、モデル実験によって、高粘度と高界面張力が、フラックスの巻き込み抑制にとって重要な特性であることを示している⁴⁾。Nishiharaらは、粘度および表面張力が大きなモールドフラックスを適用すると、連鑄スラブのフラックス欠陥が減少することを報告している⁵⁾。またHanaoらは、モールドフラックスの塩基度を上昇させることによって鑄片表層部の欠陥が減少することを示し、溶鋼との界面張力および接触角を増大させることの有効性を指摘している⁶⁾。これらの研究成果を総括すると、モールドフラックスの高塩基度化と高粘度化を同時に実現

することによって、溶鋼中に巻き込まれ難い特性を具備せうと考えられる。

従来、高粘度なモールドフラックスの塩基度を高めることは、フラックスフィルムの不安定な結晶化挙動に起因する鑄型内熱流束の変動を生じることから⁷⁾、実現が困難であった。本報では、高粘度かつ高塩基度なモールドフラックスにおいて、フィルムの結晶化を安定に維持する方法を考案し、丸ビレット連鑄機において、フラックス巻き込み欠陥を大幅に低減した。

2. 丸ビレット連続鑄造機における事前調査

2.1 調査方法と結果

住友金属工業（株）和歌山製鉄所（現、（株）住金鋼鉄和歌山）のNo. 1丸ビレット連鑄機において、Table 1に示す幅広い組成範囲内に属する7銘柄の高粘度モールドフラックスを中炭素普通鋼（[C]=0.15~0.24 mass%）に適用し、鑄型内熱流束の変動を調べた。鑄型直径は225~360 mm、鑄造速度は1~2 m/minであった。モールドフラックスの凝固温度は、適用鋼種に適合するよう調整した⁷⁾。定常鑄造中の銅チューブ鑄型の表面から5 mm、メニスカ

平成23年1月26日受付 平成23年3月15日受理 (Received on Jan. 26, 2011; Accepted on Mar. 15, 2011)

* 住友金属工業（株）総合技術研究所 (Corporate R&D Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Sunayama Kamisu Ibaraki 314-0255)

* 2 住友金属工業（株）総合技術研究所（現：本社）(Corporate R&D Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., now, Head Office, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 3 (株)住金鋼鉄和歌山 (Sumikin Iron & Steel Corp., Wakayama)

ス下 10 cm, 20 cm, 30 cm の高さに周方向各 3 点均等に埋設した計 9 点の K 熱電対を用いた測温値（サンプリングピッチ 0.1 s）の標準偏差を鑄造ヒートごとに平均し、その値が 2.0 未満の場合に熱流束変動指数を 1, 2.0 以上 4.0 未満の場合に同指数を 2, 4.0 以上の場合に同指数を 3 と定義した。なお、上記丸ビレット連続鑄造機においては、定常鑄造中の同指数が 1 であることを実用に耐える目安としている。同指数が 2 以上であると、ブレークアウトや鑄片の縦割れを生じる頻度が高まるからである。

調査の結果、Fig. 1 に示すように、CaO/SiO₂ で規定する塩基度（以下、単に塩基度）が高い場合に鑄型内熱流束の

Table 1. Specifications of mould fluxes (mass% in composition).

CaO /SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	F	Solid temp.	Viscosity at 1300°C
0.80 ~ 1.40	3.0 ~ 10.0	0.8 ~ 8.0	0 ~ 20.0	0.7 ~ 8.0	2.0 ~ 7.0	1175 ±50°C	0.4 ~ 0.8 Pa·S

Fig. 1. Relationship between CaO/SiO₂ and heat flux fluctuation in mould.

変動が大きい傾向が明らかとなった。

2・2 考察

2・2・1 鑄型内熱流束変動増大原因

鑄型内熱流束の変動は、溶融したモールドフラックスが鑄型・凝固シェル間隙に流入して形成するフラックスフィルムの結晶化の不安定さに起因すると推定し、1300°C でいったん溶融させた後に電気炉内で冷却したモールドフラックス試料を X 線回折に供して、晶析出した結晶を調査した。試料の重量は 1 kg、電気炉内における冷却速度は 1300~1000°C の区間で平均 8°C/min であり、そのまま室温まで電気炉内において徐冷した。

Table 2 に、個々のモールドフラックスにおいて同定された結晶の種類を、その回折強度順に示す。

Table 2 において、回折 X 線強度（以下、回折強度）が最も大きい結晶に対して回折強度が 1/2 以下の結晶を除く回折強度が比較的高い結晶の数を、主な結晶の数と定義する。例えば、銘柄 A の場合、同定された 5 種類の結晶中 N₃・A₂・S₄ を除く 4 種類の結晶を主な結晶とした。

そのように定義した主な結晶の数と、Fig. 1 に示した鑄型内熱流束変動指数との関係を整理して、Fig. 2 に示す。Fig. 2 中のプロットは、最も回折強度が大きい結晶ごとに種類を分けている。Fig. 2 より、鑄型内熱流束変動指数が 1 である（実用化が可能な）ための必要条件は、「主な結晶が 1 種類」であることがわかった。また、主な結晶が 1 種類である 4 銘柄のモールドフラックス (D, E, F, G) のの中では、Table 2 に示したように、主な 1 種類の結晶として Cuspidine (C₃・S₂・F) を晶析出し、かつ晶析出結晶に含まれない非結晶構成成分 (Al₂O₃) の濃度が高い銘柄 D のみが、大きな鑄型内熱流束変動指数を示すことが明らかとなった。

結晶の晶析出状況は冷却速度の影響を受けることが予測されるので⁸⁾、Table 2 の結果は鑄型内におけるフラックス

Table 2. X-ray diffraction results of mould fluxes (mass% in composition).

	CaO /SiO ₂	Constituents which are not contained in detected crystals	Detected crystals*1 (Intensity of diffraction / cps)	Decline of solid temp. under rapid cooling *2	Index of heat flux fluctuation in mould. (Refer to Fig. 1)
A	1.25	MgO: 2.0 ZrO ₂ : 3.4	α'-C ₂ S (4k), C ₂ A·S (4k) C ₃ S ₂ F (4k), C ₂ S (3k) N ₃ A ₂ S ₄ (1k)	55°C	3
B	1.10	MgO: 2.0	N ₃ A ₂ S ₄ (4k), C ₂ S (3k) C ₃ S ₂ F (3k), α'-C ₂ S (3k)	70°C	3
C	1.10	MgO: 2.0 Na ₂ O: 4.0	C ₃ S ₂ F (2k), C ₂ A·S (2k) C ₂ S (2k)	105°C	3
D	1.40	Al ₂ O ₃ : 10.0 MgO: 0.8 Na ₂ O: 0.7	C ₃ S ₂ F (8k), C·T (3k)	90°C	2
E	0.80	Al ₂ O ₃ : 3.0 MgO: 2.3 Na ₂ O: 1.4	C·S·T (4.5k), F (1.5k)	35°C	1
F	0.80	Al ₂ O ₃ : 4.1 MgO: 2.6 Na ₂ O: 1.7	C·S (7.0k), F (3.0k)	30°C	1
G	0.85	Al ₂ O ₃ : 4.6 Na ₂ O: 1.5	C ₂ M·S ₂ (13.5k), C ₃ S ₂ F (3k)	45°C	1

*1 C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: CaF₂, N: Na₂O, M: MgO, T: TiO₂
 *2 Solid temp. under cooling rate of 2°C/min - Solid temp. under cooling rate of 10°C/min

フィルムの結晶化状況を必ずしも再現できていない可能性があった。そこで、高温X線回折装置を用いて200°C/minという大きな冷却速度条件下においても晶析出結晶を調査した⁹⁾。その結果を Table 3 に示す⁹⁾。高温X線回折においては、抵抗発熱体を兼ねた鉄製のメタルストリップ上に試料を置き、試料直下のメタルストリップ下面に取り付けた熱電対を用いて温度を制御した。XRD解析は、メタルストリップ温度を500°Cから試料の完全溶融温度(1325~1375°C)まで加熱した後500°Cまで冷却する過程において、50°C刻みで行った。加熱速度および冷却速度は、200°C/minとした。結晶化開始温度の分解能を高めるため、2回目の測定を初回に対して25°Cずらした温度で行った。結晶化の強度は、回折ピーク強度をバックグラウンドCo-K α 放射と比較した相対強度を用いて評価した。A~Gすべてのモールドフラックスにおいて回折ピークの相対強度が最大の結晶(銘柄GのAkermanite)に対して1/3以上の強度の結晶を(+++), それ未満の強度の結晶を(++)と、回折ピークの相対強度を2段階に指数化して示した。また、複数の結晶が同定されたモールドフラックスにおいては、その中で回折ピーク相対強度が最も大きい結晶を第一結晶(Major crystal phase)としてTable 3中に示した。第一結晶に対して回折ピーク強度が1/3に満たない微小な結晶は無視

Fig. 2. Relationship between number of crystal phases and heat flux fluctuation in mould.

した。

Table 3の結果は、Table 2に示した炉冷試料の室温X線回折結果とは必ずしも一致しない。これは、結晶の晶析出が実験条件とりわけ冷却速度に大きく依存するためであると考えられる。しかしながら、鋳型内熱流束変動指数が1である(実用化が可能)ための必要条件は、主な1種類の結晶を晶析出することである、という点において両者は一致した。すなわちTable 3において、鋳型内熱流束が安定なモールドフラックス(銘柄E~G)は、いずれも1種類の結晶が高温(1200°C以上)で晶析出するという単純な結晶化挙動を示した。それに対して、鋳型内熱流束の変動が大きいモールドフラックスは、冷却過程において第一結晶よりも先に(高温で)ほかの結晶が晶析出しかつ結晶の種類が多い(銘柄AおよびB)、もしくは単一の結晶を晶析出するが結晶化開始温度が低い(銘柄CおよびD)という特徴を有することがわかった。後者の特徴は、Cuspidineが第一結晶である銘柄において現れた。特にAl₂O₃濃度が10 mass%と高い銘柄Dでは、著しく結晶化開始温度が低下した。なお、同じくCuspidineが第一結晶である銘柄CのAl₂O₃濃度は7 mass%であった。またTable 3の結果は、第一結晶もしくは単一結晶の結晶化開始温度が1200°C以上のモールドフラックスは鋳型内熱流束変動が小さく、1150°C以下のモールドフラックスは鋳型内熱流束変動が大きいと解釈することもできる。200°C/minという大きな冷却速度条件下において結晶化開始温度が大きく低下するのは、結晶の晶析出速度が小さいことに起因すると思われる。

2.2.2 フラックスフィルム結晶化が安定する条件

金属の凝固に関しては、多数の結晶が競合して晶析出する場合には、異相間の界面エネルギーを最小化する特定の結晶方位関係を相互に維持する必要から、結晶化速度が低下すると報告されており¹⁰⁻¹³⁾、モールドフラックスのようなフッ化物を含む酸化物の場合も同様の現象が生じる可能性がある。また、結晶組成に含まれない非結晶構成成分を多く含有する場合にも、結晶化に必要な平均物質移動距離

Table 3. Result of high-temp. XRD under cooling condition.⁹⁾

	Melting temp.	Result of high-temp. XRD under cooling condition		
		Detected crystal phases ^{*1}	Detected temp.	Intensity ^{*2}
A	1325°C	C ₃ S ₂ F (Cuspidine)	1300°C~	++
		β -C ₂ S	1200°C~	+++
		C ₂ A'S (Gehlenite)	1100°C~	+++ (Major)
B	1325°C	β -C ₂ S	1200°C~	++
		C ₂ M'S ₂ / C ₂ A'S (Melilite)	1150°C~	+++ (Major)
		C ₃ S ₂ F (Cuspidine)	1050°C~	++
		α -C ₂ S	950°C~	++
C	1350°C	C ₃ S ₂ F (Cuspidine)	1000°C~	++
D	1350°C	C ₃ S ₂ F (Cuspidine)	900°C~	++
E	1375°C	C:S-T (Titanite)	1325°C~	++
F	1350°C	C:S (Wollastonite)	1200°C~	++
G	1375°C	C ₂ M'S ₂ (Akermanite)	1350°C~	+++

^{*1} C: CaO, S: SiO₂, F: CaF₂, A: Al₂O₃, N: Na₂O, M: MgO, T: TiO₂

^{*2} +++: dominating phase, ++: phase present

が増すことから、結晶化速度が小さくなると考えられる。一方、鋳型・凝固シェル間のフラックスフィルムは、固相の固着¹⁴⁾と破断¹⁵⁾に伴う脱落を繰り返すことが知られており、固着状態では熱的な定常状態に近いのに対し、脱落后に液相が充填する際には急冷却されるというように、時間的にも空間的にも幅広い冷却速度条件下に置かれる。結晶化速度が小さいモールドフラックスは、結晶化の進行が冷却速度の影響を大きく受けるので、幅広い冷却速度条件下ではフラックスフィルムの結晶化が安定しないと考えられる。このことが、鋳型内熱流束変動に対し、晶析出する結晶の数や、結晶組成に含まれない非結晶構成成分の濃度が、影響を及ぼす理由であると考えられる。またその影響は、拡散速度が小さい高粘度モールドフラックスにおいて顕在化すると推定される。

Fukudaらは、モールドフラックス溶融層中に溶鋼中から溶け込む Al_2O_3 濃度の影響を詳細に調査し、 Al_2O_3 濃度が高い場合には固着層フィルムを形成するCuspidineの溶解が進行し鋳型内熱流束が増大する現象や、溶け込む Al_2O_3 量の差は溶鋼清浄性の影響を受けることを指摘した¹⁶⁾。主な結晶が1種類である4銘柄のモールドフラックスの中で唯一鋳型内熱流束変動が大きく実用に適しなかった銘柄Dの適用試験では、溶鋼中介在物濃度が上昇する取鍋交換などの鋳込非定常部において、冷却水温上昇から算出される鋳型内平均熱流束の増大と、鋳型鋼チューブ温度の上昇が同時に観察される特徴があった。これは、Table 3の結果と合わせてFukudaらの上記報告を裏づける現象である。このことから、フラックスフィルムの結晶化が不安定になるリスクを軽減するには、主な結晶に含まれない非結晶構成成分の含有率を低下させ、主な結晶の組成とモールドフラックスの組成とを近づける設計が必要であることが示唆される。

すなわち、高粘度かつ高塩基性なモールドフラックスにおいて鋳型内熱流束を安定化する観点からは、主な晶析出結晶が1種類であり、かつ主な結晶に含まれない非結晶構成成分を低減する設計が求められる。このことから逆に、高粘度かつ高塩基性なモールドフラックスに適した主な結晶は、その組成が高粘度かつ高塩基性という特質を内包していなければならない。

2・3 検証

上記の考察に述べた結晶化速度の低下現象を裏づけることを目的に、異なる冷却速度条件下におけるモールドフラックスの凝固温度を、振動片式粘度計¹⁷⁾を用いて測定した。モールドフラックスは、Table 1およびTable 2に示した7銘柄とし、試料1kgを1350°Cで溶融させた後、冷却速度2°C/minおよび10°C/minで連続的に降温しながら粘度を測定し、結晶化に伴い粘度が上昇し測定限界粘度($\text{Log } \rho\eta=5.0$, ρ : 密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, η : 粘度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$)に達した温度を凝固温度と定義した。冷却速度は、2°C/minは通常の

粘度測定に用いる冷却速度、10°C/minは粘度測定装置で得られる最大の冷却速度をそれぞれ採用した。1300°Cにおける上記7銘柄の粘度は0.4~0.8 Pa·sであることから、粘度が数十 Pa·sに達する上記凝固温度においては、ある程度の結晶化が進行していると考えられる。なお、Table 1に示した凝固温度は、冷却速度2°C/minにおける測定値である。

結晶化速度が小さい場合には、冷却速度の増大に伴って物質移動律速が顕在化して凝固温度が大きく低下すると考えられる。そこで、(冷却速度2°C/minにおける凝固温度) - (冷却速度10°C/minにおける凝固温度)を結晶化速度の指標とし、Table 2の最右列に合わせて示した。Table 2からは、主な結晶が複数存在する、あるいは結晶組成に含まれない非結晶構成成分の濃度が高いモールドフラックス(銘柄A~D)において、冷却速度増大時の凝固温度低下が大きい傾向が読み取れる。この事実は、2・2節の考察を裏づけている。

3. 巻き込まれ難いモールドフラックスに適した結晶

1章に述べた知見および2章の検討結果を反映し、巻き込まれ難いモールドフラックスに適した主な結晶が満たすべき条件を整理してTable 4に示す。

溶鋼との界面張力あるいは接触角を高く保つには、高塩基性であることに加え、溶鋼中の脱酸元素に還元されにくい化学的安定性が求められる。これは、いわゆる反応ぬれ現象による界面張力低下¹⁸⁾を防止する観点に基づく。高塩基性な組成を前提として高粘度を実現するために Al_2O_3 などの両性酸化物を利用するので、添加する両性酸化物が非結晶構成成分とならないよう、結晶はその両性酸化物を含有する必要がある。さらに、鋳型内の潤滑性を確保するには、結晶の融点は、少なくとも溶鋼の液相線温度を超えてはならない。また、高温のフラックスフィルム中に晶析出させる必要から、結晶の融点は、経験上1300°C程度が下限である。それらに加え、工業的に使用する観点から、高価な原料の使用は制限される。

調査の結果、単体でこれらの要求条件すべてを満たす結晶は、存在しないことがわかった。そこで次善の策として、結晶構造が近い複数の結晶を組み合わせて、フラックスフィルム中に晶析出させることを目指し、工業的に利用で

Table 4. Required properties for dominating crystal of anti-entrapment mould flux.

Required properties	Purpose
High basicity	To raise interfacial tension between molten steel
High chemical stability	To prevent oxidation of molten steel
Contains amphoteric oxide	To raise viscosity of flux
Melting point =1300~1500°C	To prevent sticking($\leq 1500^\circ\text{C}$) To crystallize in flux film($\geq 1300^\circ\text{C}$)

Table 5. Structure of crystals.¹⁹⁾

Crystals*	Melting point	Crystal system	Lattice constant		Space group
			a b c	α β γ	
$C_3 \cdot S_2 \cdot F$ (Cuspidine)	1410°C	Monoclinic	10.91 10.55 7.54	90 109.6 90	P21/c
F (Fruorite)	1423°C	Cubic	5.46 ↑ ↑	90 90 90	Fm3m
C·S	1544°C	Triclinic	6.82 ↑ 19.65	90.4 90.4 119.3	P-1
$C_2 \cdot S$ (Larnite)	2130°C	Monoclinic	9.31 6.76 5.51	90 94.5 90	P21/n
$\alpha' \cdot C_2 \cdot S$	2130°C	Orthorhombic	5.48 9.27 20.40	90 90 90	—
$C_2 \cdot A \cdot S$ (Gehlenite)	1590°C	Tetragonal	7.69 ↑ 5.07	90 90 90	P-421m
$C_2 \cdot M \cdot S_2$ (Akermanite)	1454°C	Tetragonal	7.83 ↑ 5.01	90 90 90	P-421m
C·S·T (Titanite)	1382°C	Monoclinic	7.07 8.71 6.56	90 113.9 90	A2/a
C·T (Perovskite)	1980°C	Orthorhombic	5.44 7.64 5.38	90 90 90	Pnma
Z	2710°C	Monoclinic	5.31 5.21 5.15	90 99.2 90	P21/a

*C: CaO, S: SiO₂, F: CaF₂, A: Al₂O₃,
M: MgO, T: TiO₂, Z: ZrO₂

きる可能性がある結晶の構造を調べた。主な調査結果を Table 5 に示す¹⁹⁾。

Table 5 より, Gehlenite と Akermanite とは, 互いにほとんど同じ結晶構造を有することがわかった。両者の平衡状態図は, 結晶構造の類似性から推測されるとおり, 全率固溶型であり²⁰⁾ (Fig. 3), その全率固溶体は Melilite と呼ばれる。Gehlenite は, 単体では高融点 (1590°C) ゆえに鋳型内の潤滑性を悪化させることが知られており²¹⁾, 一般的には晶析出を避けなければならない結晶である。一方 Gehlenite は, 高融点であることを除いては Table 4 に示した条件を満たすので, Akermanite の組成を固溶させることによってその融点を下げることができれば, 高粘度・高塩基度モールドフラックスの主結晶として利用できる。Fig. 3 に示した全率固溶体は, 組成によっては低温側で相分離する可能性があるものの, 少なくとも液相線あるいは固相線温度近傍では単一相として晶出を開始するので, 単体の結晶が晶析出する場合と同様にフラックスフィルムの結晶化が安定することを期待できる。

Table 6 には, Gehlenite および Akermanite の結晶組成と, 両者を均等 (50:50) に混合した全率固溶体 Melilite の組成を示す。Fig. 3 より, この組成であれば Melilite の融点は

Fig. 3. Phase diagram of gehlenite and akermanite.¹⁷⁾

Table 6. Chemical composition of gehlenite, akermanite and these combination (mass%).

	CaO/SiO ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Gehlenite	1.87	40.9	21.9	37.2	0
Akermanite	0.93	41.1	44.1	0	14.8
Gehlenite:Akermanite = 1:1	1.24	41.0	33.0	18.6	7.4

1500°C を下回り, モールドフラックスの主結晶として利用できる値である。また, CaO/SiO₂ が 1.2 程度というのは, Cuspidine の晶析出促進をねらった亜包晶鋼用モールドフラックスでは実績がある塩基度である²²⁾。このように Gehlenite と Akermanite を適当な割合で組み合わせた Melilite の組成を基本とし, それに Na₂O や Li₂O, F など添加して凝固温度や粘度を調整するという思想を, 巻き込まれ難いモールドフラックスの設計に適用することとした。

4. 巻き込まれ難いモールドフラックスの開発

4.1 モールドフラックスの仕様

3 章の検討結果に基づいて, 高粘度・高塩基度モールドフラックスを開発した。その仕様を, 従来の高粘度・低塩基度モールドフラックスと合わせて Table 7 に示す。開発したモールドフラックスは, Gehlenite および Akermanite の構成成分である Al₂O₃ および MgO の含有率を高めると同時に, Na₂O, Li₂O, F およびほかの成分の配合によって凝固温度および粘度を従来のモールドフラックスと同等の値に調整した。Table 7 に示した凝固温度および粘度は, 2.3 節に述べた方法を用いて 2°C/min の冷却速度で測定した値である。

開発したモールドフラックス試料を 2.2.1 項と同じ条件でいったん熔融させた後, 炉冷し, X 線回折に供した結果を Fig. 4 に示す。また, 同試料を 2.2.1 項と同じ条件で高温 X 線回折に供した結果を Table 8 に⁹⁾, その二次元イメージを Fig. 5 に示す²³⁾。Fig. 4 より, ねらいどおり Melilite が主な結晶として晶析出していることが確認できた。Fig. 4 においては, Gehlenite もしくは Akermanite と同定された主な回折ピークを ▼印で示し Melilite と表示している。また, Table 8 と Table 3 の対比から, 開発品は鋳型内熱流束が安定するモールドフラックス群 (銘柄 E~G)

と類似した結晶の晶析出挙動を示すことが判明した。Fig. 5には、Melilite (Gehlenite/Akermanite)の強い回折ピークが高温から現れることが示されている。ほかにCuspidineの弱い回折ピークが1200℃以下において観察された。Fig. 5右側の縦棒は、それぞれの色の矢印に対応する結晶が検出された温度範囲を示す。またFig. 5中の縦縞模様は、回折強度（カウント数）が大きくなるにつれて薄青～燈色に変化するよう表現されている。

次に、開発したモールドフラックスの、冷却速度増大時の凝固温度低下を、2・3節と同じ方法で調査した。その結果を、Table 2に示した7銘柄のモールドフラックスと合わせて、1300℃における粘度に対してFig. 6に示す。Fig. 6

Table 7. Specifications of mould fluxes (mass% in composition).

	CaO /SiO ₂	Al ₂ O ₃ +MgO	R ₂ O +F*	Others	Free C	Solid temp.	Viscosity at 1300℃
Conventional	0.8	6.3	8.4	1.5	3.0	1170℃	0.5 Pa·S
Improved	1.2	20.0	5.8	4.2	3.7	1190℃	0.6 Pa·S

*R₂O: Na₂O+Li₂O

Fig. 4. XRD result of improved mould flux.

Fig. 5. High-temperature XRD image of improved mould flux.²⁴⁾

Table 8. Result of high-temp. XRD under cooling condition.⁹⁾

	Melting temp.	Result of high-temp. XRD under cooling condition		
		Detected crystal phases ^{*1}	Detected temp.	Intensity ^{*2}
H	1350℃	C ₂ :M:S ₂ / C ₂ :A:S (Melilite)	1325℃～	+++

^{*1}C: CaO, S: SiO₂, F: CaF₂, A: Al₂O₃, N: Na₂O, M: MgO, T: TiO₂

^{*2} +++: dominating phase, ++: phase present

中のプロットは、 鋳造中の鋳型内熱流束指数ごとに種類を変え、 開発したモールドフラックスは○印で示している。Fig. 6より開発品は、 鋳型内熱流束が安定するモールドフラックス群（△印）と同様に、 冷却速度増大時の凝固温度低下が小さいことが確認できた。このことから、 鋳造に適用した際の鋳型内熱流束変化も小さいと予想できる。なお Fig. 6に示したように、 測定した銘柄の範囲では、 冷却速度増大時の凝固温度低下に対して、 物質移動速度を支配する粘度の影響は明確ではなかった。

4・2 丸ビレット鋳造試験

4・2・1 鋳造条件

開発したモールドフラックスを、 住友金属工業（株）和歌山製鉄所（現、（株）住金鋼鉄和歌山）のNo. 1丸ビレット連続鋳造機において鋳造試験に供した。鋳造条件をTable 9に示す。

4・2・2 鋳造結果

4・2・2・1 鋳型内熱流束

鋳造開始から鋳造定常部にかけての鋳型銅チューブ温度を2・1節に述べた方法で測定し、 長さ5～10mのビレットごとに集計した標準偏差を、 鋳造速度に対してFig. 7およびFig. 8に示す。鋳型直径（公称鋳片サイズ）は、 Fig. 7が225 mm, Fig. 8が360 mmである。いずれの図においても、 鋳造開始直後の低速鋳造時から鋳造定常部に向けて鋳造速度が上昇していくのに伴って、 鋳型温度変動が低減する傾向を示している。Fig. 7およびFig. 8より、 鋳型温度変動の安定性において、 開発したモールドフラックスは、 従来のモールドフラックスと同等であることがわかる。鋳型冷却水の流量速度ならびに温度はほぼ一定に保たれているの

Fig. 6. Comparison of solid temp. decline under rapid cooling in relation with viscosity.

で、鋳型温度変動は、鋳型内熱流束の変動に伴って生じたものである。鋳型内熱流束変動は、凝固シェルが収縮変形によって鋳型から離れる場合や²⁵⁾、鋳型-凝固シェル間隙のフラックスフィルムの厚みや結晶化状態が変化することによって生じることが知られている²⁶⁾。鋼中炭素濃度 ([C]) が 0.25% 前後の過包晶鋼では、凝固シェルの収縮変形による鋳型内熱流束の低下とそれに伴う凝固遅れはほとんど生じないので²⁷⁾、Fig. 7 および Fig. 8 に示した鋳型温度変動は、鋳造の定常部・非定常部を問わず、フラックスフィルムの厚みや結晶化状態の変化に伴うものが主体であると考えられる。フラックスフィルムの厚みは定常状態ではほぼ一定となるので²²⁾、Fig. 7 において 2.2 m/min 以上、Fig. 8 において 0.8 m/min 以上の鋳造定常部における鋳型温度変動は、主にフラックスフィルムの結晶化状態の影響を受けていると考えられる。すなわち、Fig. 7 および Fig. 8 の結果は、開

Table 9. Condition of experimental casting.

Items	Specifications		
Heat size (ton)	210		
Machine type	Curved mould (R=10.5m)		
Number of strands	6		
Mould size (mm)	φ 225	φ 310	φ 360
Casting speed at steady state (m/min)	2.2~2.4	1.2~1.4	0.8~1.0
M-EMS	With		
Submerged entry nozzle	Straight single port		
Chemical composition of cast steel (mass%)	[C]=0.05~0.26, [Mn]=0.6~1.4, Al-Si killed carbon steel

Fig. 7. Comparison of mould temp. fluctuations between two mould fluxes (mould size: φ225 mm).

Fig. 8. Comparison of mould temp. fluctuations between two mould fluxes (mould size: φ360 mm).

発したモールドフラックスが形成するフィルムの結晶化状態が、従来品のそれと同等に安定していることを示すと考えられる。なお、Fig. 7 および Fig. 8 のデータを採取した連続鋳造操業の定常部において、異常な鋳型温度変動をもたらす鋳型への凝固シェルの焼付きや、変動幅 10mm 以上の鋳型内湯面変動は生じていないことを確認している。

4・2・2・2 フラックスフィルム

開発したモールドフラックスを用いて鋳造した後の鋳型内から採取したフィルムの断面写真およびその X 線回折結果を Fig. 9 に示す。採取したフラックスフィルムは、見掛け上やや白濁したガラス状であり、完全不透明になるほど結晶化は進行していないが、X 線回折の結果からは、Fig. 4 に示した溶融後炉冷試料と同じく Melilite だけが主な結晶組成であることを確認できた。このように、高粘度・高塩基度モールドフラックスにおいて、ねらいどおり、フィルム中に支配的な単一の結晶を晶析出させることに成功した。このことが、鋳型内熱流束変動の抑制に寄与したと考えられる。

4・2・2・3 品質改善効果

鋳造した丸ビレットは、無手入れで製管工程へ送られ⁷⁾、シームレスパイプとなる。Fig.10 および Fig.11 に示すように、シームレスパイプ表面に検出されるモールドフラックス欠陥は²⁸⁾、開発したモールドフラックスの適用によって、幅広い鋳型サイズおよび適用材質（鋼中炭素濃度）において、約十分の一から数十分の一にまで大幅に低減した。Fig.10 において、鋳造 1 ヒート目のモールドフラックス欠陥発生率が高いのは、鋳造 1 ヒート目に含まれる鋳造開始直後の非定常部における鋳型内湯面変動などが原因であると考えられる。Fig.11 は、非定常部を含むすべてのヒートの平均値である。これらの品質評価は、同時期の鋳造においてストランドごとあるいは鋳造チャンスごとに、モールドフラックス銘柄を変更して調査した結果である。

Table 7 に示したとおり、開発したモールドフラックスは、従来のモールドフラックスに対して、粘度を同等に保ち、塩基度を高めている。ゆえに上記の品質改善は、高塩基度化の効果が主体であると考えられる。高塩基度化によるフ

Fig. 9. Flux film in mould and its XRD result.

Fig. 10. Effect of mould flux improvement on surface quality of seamless pipes (mould size: $\phi 310$, $\phi 360$ mm).

Fig. 11. Effect of mould flux improvement on surface quality of seamless pipes (mould size: $\phi 225$ mm).

ラックスの巻き込み低減は、 CaO/SiO_2 が1.0の前後において顕著な効果を表すことが、スラブの連続鋳造試験によって確認されている⁶⁾。本開発の効果もその事例と同様に、高塩基度化による溶鋼との界面張力および接触角の増大がもたらしたと考えられる。

なお、Table 7に示す開発したモールドフラックスは、従来のモールドフラックスに対して、主成分であるCaOおよび SiO_2 ではない他組成の濃度が高い。塩基度を指標に界面張力や接触角といった融体物性を論じる際には、厳密にはこれら他組成の影響を加味するべきであるが、多成分系における構成成分間の相互作用を定量的に評価することが難しいことから、ここではHanaoらの研究と同様に⁶⁾主成分であるCaOおよび SiO_2 を用いた CaO/SiO_2 を塩基度の指標とした。

5. 結言

溶鋼中に巻き込まれ難い、高粘度かつ高塩基度な特性を有するモールドフラックスを実用化するには、単一相の支配的な晶析出結晶が必要であると考え、目的に合致した

GehleniteとAkermaniteとの全率固溶体Meliliteを見いだした。Meliliteの構成組成に Na_2O 、Fなどを加え、凝固温度および粘度を従来品と同等に調整するという設計思想をもって、巻き込まれ難いモールドフラックスの開発に成功した。開発品を丸ビレットの連続鋳造に適用した結果、モールドフラックス巻き込み欠陥の低減に顕著な効果を上げた。

確認されたモールドフラックス高塩基度化の効果は、スラブの連続鋳造試験によっても確認されているとおり⁶⁾、溶鋼との界面張力および接触角の増大がもたらすと考えられる。

文 献

- 1) Y.Otsuka, H.Yuyama, S.Kashio and M.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1225.
- 2) Y.Yamaoka, K.Matsuzaki, M.Noh, H.Tanabe, H.Fujiwara and H.Sakai: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 895.
- 3) A.Yamauchi, S.Itoyama, N.Bessho, K.Nakazato, K.Kariya and Y.Kitano: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1167.
- 4) K.Watanabe, K.Tsutsumi, M.Suzuki, M.Nakada and T.Shioimi: *ISIJ Int.*, **49** (2009), 1161.
- 5) R.Nishihara, R.Hisatomi, S.Imamura, T.Terada, M.Okimori, A.Kusano, Y.Minagawa and M.Satou: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 184.
- 6) M.Hanao and M.Kawamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 362.
- 7) Y.Tsukaguchi, M.Kawamoto, K.Okamura and A.Hirata: *Materia Jpn.*, **44** (2005), 62.
- 8) Y.Kashiwaya, C.E.Cicutti, A.W.Cramb and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 348.
- 9) Y.Tsukaguchi, M.Hanao, M.Kawamoto, C.Liebske and J.Kromhout: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 826.
- 10) L.M.Hogan, R.W.Kraft and F.D.Lemkey: *Advances in Materials Research Vol. 5*, John Wiley & Sons, New York, (1971), 83.
- 11) R.W.Kraft: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224** (1962), 65.
- 12) H.Inoue and T.Koseki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 692.
- 13) K.Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), N371.
- 14) S.Ogibayashi, K.Yamaguchi, T.Mukai, T.Takahashi, Y.Mimura, K.Koyama, Y.Nagano and T.Nakano: *Seitetsu Kenkyu*, **324** (1987), 1.
- 15) A.Yamauchi, T.Emi and S.Seetharaman: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 175.
- 16) J.Fukuda, T.Koudou and K.Tsutsumi: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 281.
- 17) Z.Morita, T.Iida, M.Kawamoto and A.Mohri: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1242.
- 18) H.Ooi, T.Nozaiki and Y.Yoshii: *Tetsu-to-Hagané*, **58** (1972), 830.
- 19) Index to the X-ray Powder Data File, American Society for Testing Materials.
- 20) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists Vol. 1*, American Ceramic Society, Columbus, (1964), 300.
- 21) S.Takada, K.Kawakami, S.Kitade and Y.Ooba: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 112.
- 22) H.Mizuno, H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 502.
- 23) K.Watanabe, M.Suzuki, K.Murakami, H.Kondo, A.Miyamoto and T.Shioimi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 115.
- 24) C.Liebske and J.Kromhout: Personal Communication, June (2007).
- 25) T.Saeki, S.Ooguchi, S.Mizoguchi, T.Yamamoto, H.Misumi and A.Tsuneoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1972), 1773.
- 26) M.Hanao and M.Kawamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 655.
- 27) Y.Sugitani and M.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1702.
- 28) Y.Tsukaguchi, K.Iwata, M.Satou, M.Hanao and M.Kawamoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 899.