

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25820376

研究課題名(和文) 結晶形態を制御した連続铸造用緩冷却モールドフラックスの開発

研究課題名(英文) Development of crystallization controlled mold flux for continuous casting of steel

研究代表者

渡邊 玄 (WATANABE, Takashi)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：70361780

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：鋼の連続铸造工程において伝熱の支配因子であるモールドフラックスの結晶化制御は重要である。本研究では、実験中の組成変動を抑えたホットサーモカップル法の装置を開発し、特にカスピダイン($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)結晶の組織形成と、組成依存性と添加物がカスピダイン結晶化挙動に及ぼす影響を評価した。

カスピダインは急冷されたガラスにおいては広い組成範囲で中心的な析出相として結晶化するが、融液からの結晶化は状態図に準じた晶出が起きており、カスピダイン晶出量は析出量と比べ少なくなる傾向がある。添加物は融点や粘性を下げることにより結晶化を促進するが、多量の添加はFの配位状態を変えてしまうため逆効果である。

研究成果の概要(英文)：Crystallization behavior of mold fluxes for continuous casting of steel were examined using improved hot thermocouple technique preventing composition change of sample and effects of additive on cuspidine ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$) crystallization were also examined.

Cuspidine precipitated as a dominant phase in a wide composition range in a quenched glass. while, crystallization from melt was occurred in accordance with phase diagram and the crystallization amount of cuspidine from melt was lower than that of precipitated. Appropriate amounts of additive promote cuspidine crystallization by lowering the melting point or viscosity of the slag, but excess addition causes reduction of cuspidine crystallization amount because of substitution reaction between fluorite (CaF_2) and additive.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード：連続铸造用フラックス 結晶化 カスピダイン TTT図

1. 研究開始当初の背景

(1) 鉄鋼精錬の鋼の連測鑄造工程において、鑄片と鑄型の潤滑材としてモールドフラックスと呼ばれる合成スラグが溶鋼表面に散布されている。モールドフラックスは溶鋼の熱により一度融解し、複雑な熱履歴を経て鑄型内でガラス層、結晶層、液層を形成するとされている。この形成されたスラグフィルムは溶鋼から鑄型への伝熱を制御し、鑄片の表面品質に重要な影響を与えることが知られている。特に、スラグフィルム内において生成する結晶層はカスピダインと呼ばれる化合物($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$)が生成し、この結晶層の厚みや形態が鑄型への伝熱に影響を及ぼすため、その結晶化の制御は重要である。

(2) 当研究室ではカスピダインの熱力学的安定性を評価するため、 $CaO-SiO_2-CaF_2$ 系状態図を作成してカスピダインの安定領域を明らかにしたほか、標準生成ギブズエネルギーの測定、スラグの成分活量などを測定してきた。また、結晶化によるスラグフィルムの伝熱について解析を行い、幅の広い柱状晶が成長した場合、融液/結晶の界面で溶鋼からの輻射を効果的に散乱させ、抜熱速度を低下させることができると結論付けている。

(3) Time-Temperature-Transformation (以後 TTT) 図はモールドフラックス結晶化挙動を特徴づける重要な図であり、申請者はガラス状態からの急速加熱を行い、結晶成長速度の評価を行ってきた。しかしながら、結晶加速度が速い組成域はガラス試料の作成が困難であること、鑄型内での結晶化過程を再現するには溶融状態からの結晶化の評価も必要である。ホットサーモカップル(以下 HT とする)という手法はスラグの急速加熱・急速冷却が可能であり、過去の報告にも多く用いられてきた。一般の HT の測定では加熱・冷却の応答を良くするため試料の熱容量を小さくする必要がある。しかしながら、モールドフラックスのようなフッ化物含有シリケートは水分との反応による HF の揮発のみならず、 SiF_4 による揮発の影響が試料が無視できないことが当研究室におけるスラグの活量測定の結果から明らかになった。そのため、試料からの揮発成分による組成変動を抑えた HT 法を開発し、より正しい TTT 図を作成した上でカスピダインの結晶化を評価する必要がある。

2. 研究の目的

(1) SiF_4 ガスの揮発を抑えた HT 法を用いて $CaO-SiO_2-CaF_2$ 系を基本系とした合成スラグにおけるカスピダインの結晶化挙動を観察し XRD を用いた晶出量の定量分析により TTT 図を作成する。過去に申請者が急冷ガラスの焼鈍によって得た結晶化挙動の知見を併せることにより、連続鑄造機の鑄型内におけるモールドフラックスの結晶化挙動と添加物の影響について評価する。また、凝固組織におけるデンドライト結晶の幹の太さなどの形状についても評価を行う。

(2) 上記で得られた知見をもとにスラグフィルムによる伝熱制御に効果的な結晶化速度、結晶形状を与える効果的なスラグの設計指針を与える。

3. 研究の方法

(1) 実験には SiF_4 雰囲気制御可能なホットサーモカップル(以下 HT)装置として、図 1 に示す構造の反応容器を作製した。内径 20mm の石英製の反応管に対向するように 2 つの HT の装置を配置し、容器内の自由体積を減らすため、アルミブロックを充填したものを装置とした。片側は系内に SiF_4 蒸気を充満させるためのダミーの試料加熱用の HT であり、もう片方が目的の観察用試料を加熱するための HT である。

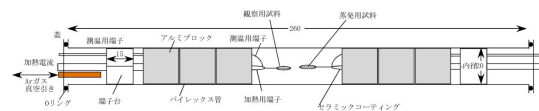


図 1 SiF_4 雰囲気制御型ホットサーモカップル反応容器の概略図

(2) 実験手順は、40mg 程度の試料の焼結体を双方の HT 上に設置し、十分にガス置換と真空引きの繰り返し、ベーキングによる系内の水分を除去を十分に行った。ダミーの HT を加熱して試料から SiF_4 ガスを揮発させて系内に SiF_4 ガスを満たす。 SiF_4 ガスは室温で凝集しないため、観察用試料を加熱しても試料からの SiF_4 の蒸発は抑制できる。この状態で観察用試料にさまざまな熱履歴を与え、その過程をハイビジョンビデオカメラに撮影し、TTT 図を作成した。HT 法の場合、晶出量はビデオカメラによる外観からの目視による確認になるため、実際の晶出量(体積率)は XRD による内部標準法から晶出量を定量して関連付けることで、従来のバッチ式の実験に比べて晶出開始時の結晶化速度を詳細に検討することができるようになる。

(3) 上記の手順に従い、モールドフラックス

主成分の系である CaO-SiO₂-CaF₂ を基本系とする合成スラグの TTT 図を作成した。申請者は過去に同様の系についてガラス状態からの結晶析出挙動を定量的に評価しており、ガラス状態と熔融状態における析出挙動の比較を行なった。

4. 研究成果

(1) チャンバー内のダミー試料と観察用試料を同一条件で実験を行なった場合、両者の結晶化開始温度、結晶化量に差が見られた。SiF₄ 発生による組成変動で液相線温度が上昇する場合、ダミー試料の結晶化開始温度は観察用試料よりも高くなる傾向が見られた。TTT 図における結晶開始時間、結晶化終了時間は画像から決定したが、開始点に関しては他の手法よりも検出精度は高い。一方、終了時間は表面のみで優先的に成長する場合は早い時間で終了時間とされるため不正確であり、XRD による実際の結晶化率の定量分析も重要である。

(2) TTT 図を作製した場合、多くの組成では図2のように上部Cカーブと下部Cカーブが重なり合った形状をしており、上部は融液からの結晶の析出、下部からは急冷ガラスからの結晶の析出に対応している。上部Cカーブでは CaO/SiO₂ 比、CaF₂ 濃度をもとに CaO-SiO₂-CaF₂ 状態図上に投影した際の初晶が優先的に析出しやすい。その中で、オラストナイト(CaO·SiO₂)の結晶の融液からの結晶化速度が非常に早く、その形状は棒状の結晶であった。カスピダイン、2CaO·SiO₂ はデンドライト状の結晶を生成した。オラストナイトの初晶域に属する場合、オラストナイト、カスピダイン、CaF₂ の順に結晶が生成する。

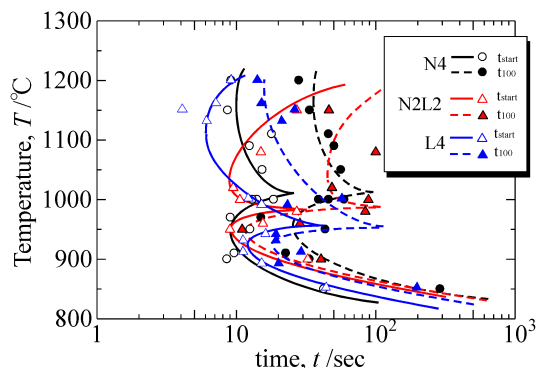


図2 96 (48.1mol%CaO-41.9SiO₂-10.0CaF₂)-4R₂O スラグ結晶化の TTT 図 (R₂O: アルカリ金属酸化物, N:Na₂O, L:Li₂O)

(3) 低温側の C カーブにおいてもカスピダイン

の生成が確認されるが、同一組成の上部 C カーブの析出量に比較してカスピダイン析出量の方が大きい。(2)における CaF₂ とカスピダイン間における F の分配を考慮すると、カスピダインはガラスからの析出過程において優先的に結晶化することが分かった。

(4) アルカリ金属酸化物による結晶化促進の効果に比較に関して、TTT 図作成の結果、カスピダイン結晶化量への寄与は K₂O>Na₂O>Li₂O であり、結晶加速度に関しては Li₂O>Na₂O>K₂O であり、いずれも急冷ガラスの焼鈍による結晶析出実験で得られた知見と一致していた。アルカリ金属酸化物のスラグ結晶化に及ぼす効果の傾向としては表1のようにまとめられる。

表1 スラグ結晶化に及ぼすアルカリ金属酸化物の効果の比較

		Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
upper curve	nose temperature	low	middle	high
	nose time	middle	late	early
	required time	fast	middle	slow
lower curve	nose temperature	low	high	-
	nose time	late	early	-
	required time	fast	middle	slow

- : It is difficult to discuss because the number of data is too small.

(5) アルカリ金属酸化物の添加は、スラグの液相線温度を下げる効果と、スラグのネットワーク構造の流動性の向上により結晶化の促進が説明される。しかしながら、過剰なアルカリ金属酸化物の添加は、アルカリ金属と F の親和性が向上による Ca とのアルカリ金属酸化物との F の交換が起こり、カスピダインの結晶化量を減少させることになる。そこで、複数のアルカリ金属酸化物を混合添加することにより、融点、スラグのネットワーク構造細分化の効果を狙いながら、成分活量の上昇を抑え、カスピダインの結晶化量の増加を試みた。しかしながら、Li₂O は結晶化量を抑える働きが強く、K₂O は結晶化促進の効果が小さい。双方の酸化物の負の影響力が大きいため、意図した結晶化速度の向上と結晶化量増加の両立は望めないことが分かった。本研究で用いた組成域では、6mass%Na₂O+1mass%Li₂O の混合添加が最も効果的であった。

(6) 連続鋳造機内でのスラグフィルムは水

冷鑄型による冷却によってなされるため、それを模擬した環境として連続冷却による結晶化挙動の観察を行なった。(2)で述べたとおり、融液からの結晶化では状態図上の初晶が晶出する。このことはCaF₂濃度が低いオラストナイト初晶域に属するスラグについて、単純な融液からの冷却ではカスピダインの形成が起きず、実機フラックスが鑄型内においてカスピダインがデンドライト状に晶出している現象を説明できない。鑄型内の急激な温度勾配の中において、鑄型側のガラス層からのカスピダインの析出がデンドライト成長の起点になっている可能性を考慮する必要があり、更なる検証が必要である。

(7) デンドライト状結晶を生成する 2CaO·SiO₂ やカスピダインについて、2 次のデンドライトアーム間隔 (DASII) を測定し、冷却速度との相関を確認した。冷却速度が遅くなるほど DASII の間隔は大きくなる傾向があり、岡本の式として提案されている DASII は図3のように冷却速度の-1/2 乗に比例することが確認された。デンドライト全体の太さは岡本の式では記述できないが、冷却速度が遅くなるとデンドライトの太さが太くなる傾向が確認できたが、デンドライトの幹の太さに関しては研究期間内に明確な相関を見出すことはできなかった。

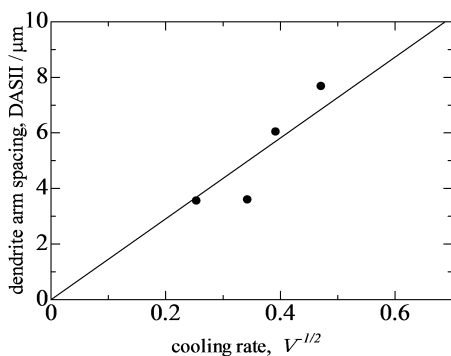


図3 DASII と冷却速度の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

渡邊玄, 柿崎元樹, 林幸, 永田和宏: "CaO-SiO₂-CaF₂ 系スラグのカスピダイン結晶化におけるアルカリ金属同時添加の効果", 一般社団法人日本鉄鋼協会第 166 回秋季講演

大会, 2013. 9. 17 ~ 19, 金沢大学

Takashi WATANABE, Motoki KAKIZAKI, Miyuki HAYASHI: "Effect of alkali oxide on cuspidine crystallization for CaO-SiO₂-CaF₂-R₂O (R=Li, Na, K) slag", The International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS2015), 2015. 5. 11 ~ 14, Beijing (China)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 玄 (WATANABE, Takashi)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号: 7 0 3 6 1 7 8 0

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()