

# 溶融特性制御による連铸モールドパウダーの開発

Development of Mold Powders for Continuous Casting by Controlling Melting Characteristics

桜谷 敏 和\*  
Toshikazu Sakuraya

江 見 俊 彦\*\*  
Toshihiko Emi

武 英 雄\*\*\*  
Hideo Take

江 本 寛 治\*\*\*\*  
Kanji Emoto

越 川 隆 雄\*\*\*\*\*  
Takao Koshikawa

## Synopsis:

The melting behavior of mold powder was investigated in the hot stage microscope during the course of heating. The melting curve and the characteristic value of melting,  $T_{HM}$  (temperature range of half molten layer), both of which were strongly influenced by the blending method of carbon particles acting as skeleton, were derived.

Experiments on the factories showed that the  $T_{HM}$  was useful for interpreting the actual melting behavior of powders on meniscus and that the occurrence frequency of surface defects on slabs depends on the characteristic value.

Powders for high speed continuous casting have been developed based on the knowledge that the structure of half molten layer must be controlled adequately so as to show little fluctuation in the thickness of molten slag layer.

## 1. 緒 言

連铸铸片の表面性状がモールドパウダー（以下パウダーと略す）により大きく変えることは周知であるが、表面性状と密接に関わる連铸铸型内初期凝固現象を最も大きく支配する要因の一つがパウダーであることも最近の铸型銅板测温などの計測によって明らかにされている<sup>1-3)</sup>。

当社においても、連铸機導入の当初よりパウダーの重要性を認識し、研究を重ねてきた。この間に得られた知見については既報のとおりである<sup>4-7)</sup>。

パウダーが果たすべき機能として、一般的には次の三つが挙げられている<sup>8,9)</sup>。

- (1) 溶鋼面のシールおよび断熱・保温
- (2) 浮上介在物、スカムの吸収・溶解により、のろみなどの介在物性欠陥を防止する。
- (3) 铸型と铸片間に溶融スラグとして均一に流入し、潤滑および铸型抜熱の緩和・均一化をはかることにより、割れ欠陥を防止する。

(2)については化学成分の調整が重要で、 $Al_2O_3$ の吸収機構を含めた検討については既に報告した<sup>4,7)</sup>。(1)および(3)は実際の铸型湯面上のパウダー溶融挙動に支配される側面を有するが、整層溶融性の付与により表面欠陥が低減すること、およびそれには顆粒化が有効なことを見出している<sup>6)</sup>。また、縦割れ防止、铸型抜熱制御に対して最適なスラグ粘度が存在することも示した<sup>7)</sup>。

\* 技術研究所製鋼研究室主任研究員

\*\*\* 水島製鉄所製鋼部製鋼技術室

\*\*\*\*\* 千葉製鉄所製鋼部第2製鋼課課長

〔昭和55年4月25日原稿受付〕

\*\* 技術研究所製鋼研究室室長・理博

\*\*\*\* 水島製鉄所製鋼部第2製鋼課課長

ところで、最近の連鑄化比率の急上昇に伴い、鑄込鋼種拡大、無手入直送圧延比率の増大、高速連鑄の推進といった要求に対処できることがパウダーに求められている。本報では、このような状況のもとで、化学成分・粘度に関する従来の知見をふまえたうえで行なったパウダーの溶融特性制御に関する研究<sup>10)</sup>を示し、さらに、高速連鑄用パウダーに要求される溶融特性に関する最近の知見<sup>11)</sup>を述べる。

## 2. 溶融特性に関する実験室的検討

パウダーの溶融特性の指標として従来からゼーゲル錐溶倒時間および完全溶融時間が用いられてきたが、この指標と実際のパウダー溶融挙動との関係は明確なものではない。鑄型内湯面上のパウダーは溶融スラグの消費に伴って徐々に沈下しながら溶融して行くものであり、この間の温度履歴を考慮したうえで溶融挙動を考える必要がある。温度変化によるパウダーの溶融挙動を把握する目的で、高温顕微鏡観察を行なった。

### 2.1 実験方法

高温顕微鏡によりパウダー基材の軟化点、流動点を求める手法は広く用いられているが<sup>12)</sup>、筆者らはこれを、溶融特性制御の目的で使用する骨材炭素粉を配合した顆粒および粉状パウダーに拡張した。測定に供する試料は微量の有機バインダー

を用いて実際の充填状態(高密度 $\approx 1.0\text{g/cm}^3$ )のままの $5\text{mm}\phi \times 6\text{mmH}$ のボタンに成型した。測定は、炭素粉の消耗を防ぐ目的で用いたTi板製の試料台上のボタンが全体として均一な温度となる加熱条件のもとにAr雰囲気中で行なった。所定温度ごとにボタン形状の写真撮影を行ない、そのボタン高さを室温時の高さで無次元化した $H$ を温度の関数として得る溶融曲線を求めた。

### 2.2 実験結果

Photo. 1に加熱時のボタン形状の一例を示す。パウダー基材が既に流動状態にある温度でも、骨材炭素粉配合パウダーより成るボタンの形状は室温のそれから余り変化していない。これらの写真から得た溶融曲線の加熱速度依存性をFig. 1に示す。加熱速度を十分に小さくすることにより、温度が決まれば長時間にわたって変化しない各々のパウダーに個有の溶融曲線を得ることができる。

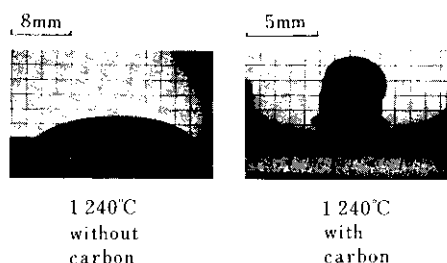


Photo. 1 Shape of specimens made from powders with and without carbon in hot stage microscope

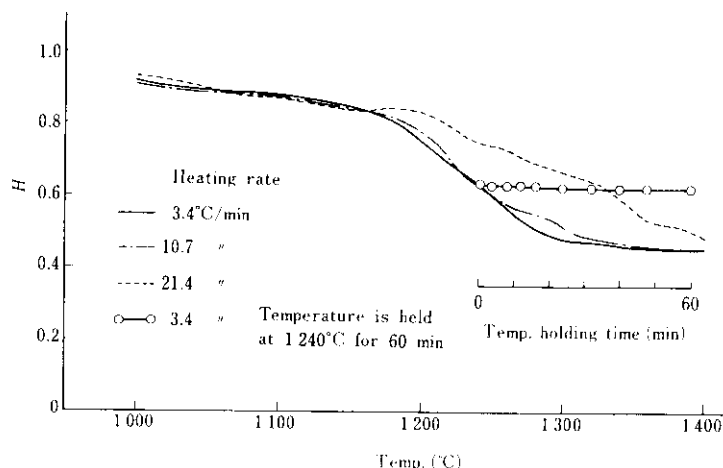


Fig. 1 Change of melting curve with heating rate and change of relative button height  $H$  with time when temperature is held constant

すなわち、溶融曲線を求めることは、パウダーの見掛けの流動性を抑制する骨材炭素粉の溶融制御能力の温度関数を求めることに相当する。Fig. 2 には同一のパウダー基材に対して配合する骨材炭素粉の粒度を変えた際の溶融曲線の変化を示した。従来から、炭素粉粒度が小さいほどパウダーの溶融速度が遅くなるといわれてきたが<sup>13)</sup>、溶融曲線上では、曲線が高温側に移行したとして、その効果が明確に把握される。

Fig. 3 に溶融曲線の模式図を示す。基材は溶融しているにもかかわらず、パウダーとしては流動性を示さない温度域の確保が溶融特性制御の本質と考え、それを代表する指標である半溶融層形成温度域 ( $T_{HM}$ ) を定義した。

$$T_{HM} = \theta_{SS} - \theta_{SS} \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 $\theta_{SS}$  および  $\theta_{SS}$  はそれぞれパウダー、基材の半球点である。

骨材炭素粉粒度と  $T_{HM}$  の関係は Fig. 2 から読みとれるが、量との関係の一例を Fig. 4 に示す。 $T_{HM}$  が炭素粉配合量のある臨界値 (0.4%) ごとに階段状に増大する関係が認められる。この事実は、炭素粉による基材粒の一樣被覆の概念<sup>13)</sup>を用いて、次のように解釈される。すなわち、基材粒、炭素粉の径と密度をそれぞれ  $D$ ,  $\rho_L$  および  $d$ ,  $\rho_S$  とすると、 $W_L$  の量の基材粒すべての表面を稠密に被覆するのに必要な炭素粉の量、 $W_S$  は (2) 式で与えられる。

$$W_S = \pi \rho_S d W_L / \rho_L D \quad \cdots \cdots (2)$$

Fig. 4 より得られる臨界値  $W_S/W_L = 0.004$  と

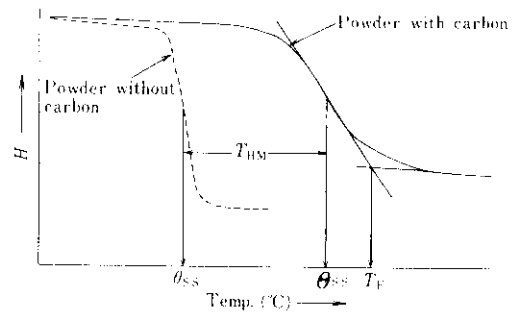


Fig. 3 Definition of the characteristic values obtained from melting curves of mold powders

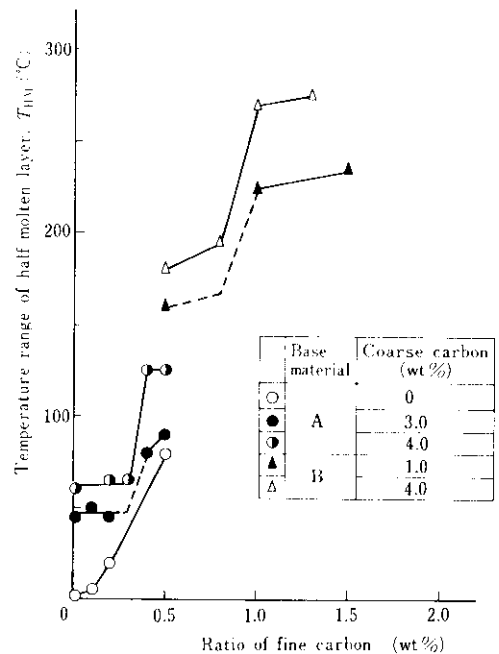


Fig. 4 Variation of  $T_{HM}$  with the quantity of fine carbon particles

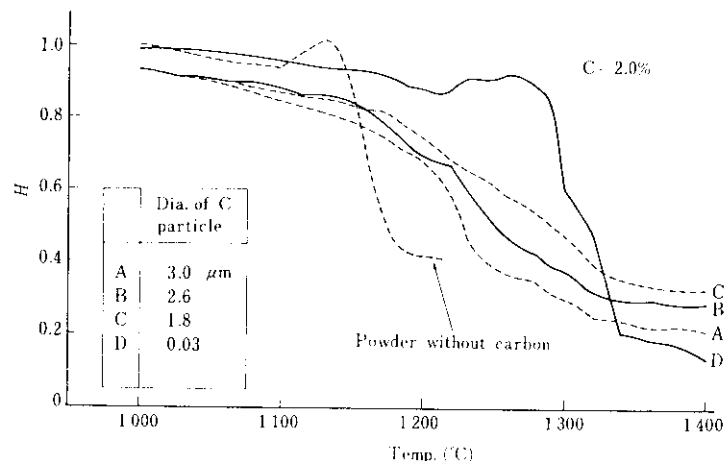


Fig. 2 Change of melting curve with the diameter of carbon particles blended

$d=0.028\mu\text{m}$  (2) 式に代入すると、 $D=20\mu\text{m}$  が求まり、別途比表面積測定により得た基材粉の平均径と良く一致する。Fig. 4 の  $T_{\text{HM}}$  と炭素粉量の関係は、炭素粉による完全な被覆層が 1 層、2 層と形成されるごとに基材融滴の独立性が高まり、合体による巨大融滴の形成に至らず、見掛け上流動性を示し難くなることと解釈できる。

### 3. 実機における溶融挙動と表面欠陥防止機構

#### 3.1 表面欠陥発生と $T_{\text{HM}}$ の関係

高速連铸実施以前の千葉第 2 連铸機、水島第 5 連铸機による厚板・ホット向けの Al Si キルド鋼铸造の際 (铸造速度  $\leq 1.2\text{m/min}$ ) に種々のパウダーを使用した。化学成分的には、 $\text{CaO/SiO}_2 \approx 1.0$ 、 $1300^\circ\text{C}$  における粘度は 2poise 前後と、溶融スラグの性質はほぼ一定であるにもかかわらず、得られた铸片表面性状には大きな差が認められた。铸片表面欠陥発生状況と  $T_{\text{HM}}$  の関係を求めると Fig. 5 が得られ、溶融特性が重要な因子であることが改めて確認された。低炭素アルミキルド鋼冷延材のスリーパー疵発生率と  $T_{\text{HM}}$  の間にも Fig. 5 と同様の関係が認められた。

#### 3.2 実機におけるパウダーの溶融挙動

$T_{\text{HM}}$  を大きく確保することで表面欠陥が大幅に低下する事実を解釈するためには、 $T_{\text{HM}}$  と実際の溶融挙動の関係を知る必要がある。Photo. 2 に鋳型上から採取したパウダー層の状態を示す。 $T_{\text{HM}}$  の大きいパウダー II では、顆粒層と溶融スラグ層の間に融着ないしは焼結した厚い層が認められるのに対し、 $T_{\text{HM}}$  の小さなパウダー I では、この層が薄いという差がある。 $T_{\text{HM}}$  は実機上のパウダー溶融の際に形成される半溶融層厚みに比例するという定性的な判断が Photo. 2 より得られる。

これを確認する目的で、溶融曲線をパウダーの状態をその温度ごとに一義的に決める状態図とみなして、Fig. 6 の概念を導入した。パウダー層厚さ方向の温度分布が定まれば、その構造は Fig. 6 に基づいて決定されることになる。層は熱的に定常

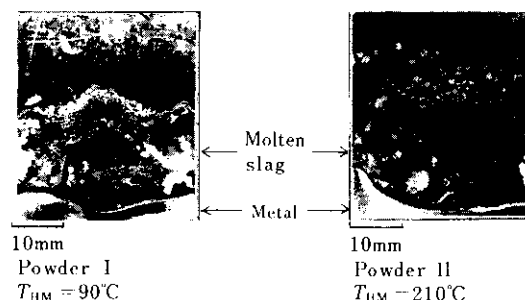
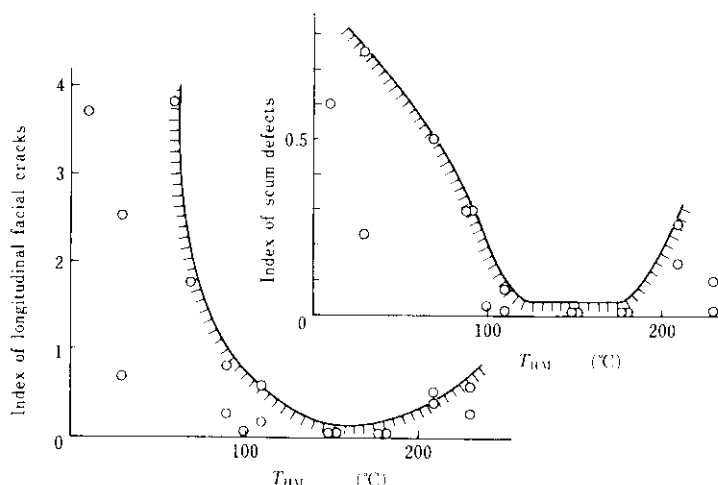


Photo. 2 Structure of powder layer on meniscus



Steel: Al Si killed. Casting speed  $\approx 1.2\text{m/min}$

Fig. 5 Effect of  $T_{\text{HM}}$  on the occurrence of surface defects on continuously cast slab such as longitudinal facial cracks and scums

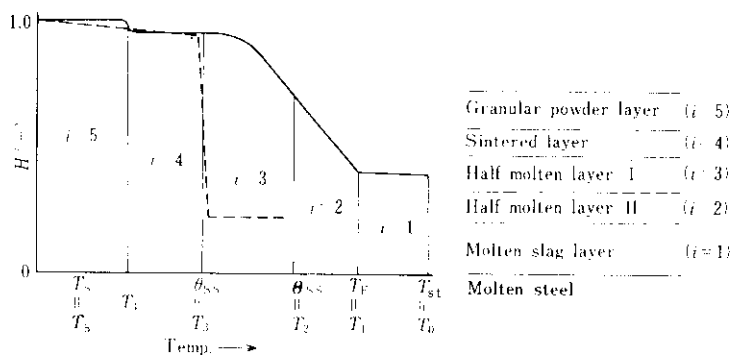


Fig. 6 Schematic illustration of symbols for calculating the structure of powder layer on meniscus

で、熱の逸散は層表面からの対流および輻射伝熱によって生ずるという簡単な前提をとり、ある温度幅に応じてパウダーが示す構造はそれに個々の有効熱伝導度を有するとともに、その値は矢木ら<sup>14)</sup>の充填層モデルにより評価することとして、(3)式により、溶融曲線と溶融構造を結びつけた。

$$\kappa_{ei} \frac{T_{i-1} - T_i}{x_i} = h_c(T_s - T_A) + \sigma e(T_s^4 - T_A^4) \quad (3)$$

ここで、 $x_i$  :  $i$ 層の厚み

$T_i$  :  $i$ 層上面温度

$h_c$  : 対流熱伝達係数

$\sigma$  : ステファン-ボルツマン定数

$e$  : 放射率

$\kappa_{ei}$  :  $i$ 層の有効熱伝導度

$T_A$  : 周囲温度

である。

パウダー I、II に関する計算結果を実測値とともに Fig. 7 に示す。計算値はパウダー層全厚に対して、その構造配分を縦軸に示すように表示してある。実測値は Photo. 2 からとったもので、顆粒層は熱的に非定常とみなし、全厚から除外してプロットしたが、パウダー間の差異を説明するには十分な一致といえよう。この結果は溶融曲線をパウダーの状態図とみなす概念の妥当性を示すが、別途行なった、パウダー層温度分布測定においてもこれを支持するデータを得ている<sup>15)</sup>。

以上から、溶融特性制御を単にパウダーの溶融速度の調節と認識するのは不十分で、実機上の溶融の際のパウダー層の構造を決定することがその本質であるといえよう。

ただし、この議論は熱的に定常な条件下で得

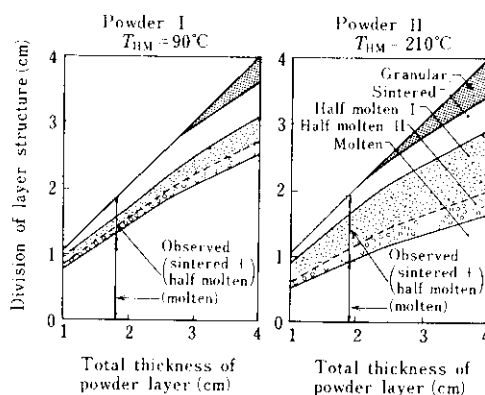


Fig. 7 Comparison of the calculated and experimental structures of powder layer on meniscus

た溶融曲線に基づくものであり、高速連続時のように短時間のうちに顆粒が溶融スラグ層に転ずることを要求され、パウダー層が熱的に非定常となる可能性のある際には速度論的な考察が必要になる。これについては後で触れる。

### 3.3 表面欠陥防止の機構

$T_{HM}$  の確保、すなわち実機上の溶融に際して、半溶融層が厚いパウダーに表面欠陥の少ない理由は以下のように考えられる。

縦割れは溶融スラグ層厚が過大なパウダー<sup>4)</sup>、鋳型抜熱の時間変動の激しいパウダー<sup>1,2)</sup> (スラグフィルム流入の不均一を反映する現象と考えられ、結果的には溶融スラグ層厚の時間変動の激しさに基づくと考えられる)に発生することが知られている。 $T_{HM}$  が大なることにより、実質的に流動性を有するスラグ層厚みが投入パウダー層の一部にしかならないことにより、スラグ層厚過大を防ぐこ

とが縦割れ防止に対して最も重要であろう。また、スラグ層直上の半溶融層は、流動性は示さないものの、既に溶融し温度も十分に高く、スラグフィルムの流出に伴って必要となる溶融スラグ供給の安定した源として機能することにより、スラグ層厚の経時変動を生じ難いのがその第2の理由と考えられる。

のろかみは未溶解のパウダー粒のかみ込み、浮上介在物の吸収不十分により生ずるか<sup>4)</sup>、未溶解粒と溶融スラグ・溶鋼間に半溶融層が厚く介在することにより、未溶解粒の溶鋼面への接近が生じ難いことがのろかみ低減の第1の条件であろう。また、スラグ層厚が安定することにより、スラグ中の浮上介在物成分が過大となることが防止されることも、のろかみ低減に有利と推定される。事実、的確に溶融特性制御をなされたパウダーでは、溶融スラグ層中の  $Al_2O_3$  濃度は多連鋳込時にも変動が少ない。

## 4. 高速連鋳用パウダーの溶融特性

### 4.1 高速連鋳時の問題点

千葉第2連鋳機および水島第5連鋳機による高速連鋳の工程化<sup>16,17)</sup>とともに、パウダーに関連する二つの問題が生じてきた。主に厚板・ホット材を偏平比の大きなサイズで鋳造する千葉第2連鋳機では、鋳造速度の増大とともに、 $C = 0.10 \sim 0.14\%$ の中炭素鋼材に縦割れ発生が目立つことであり、冷延向け低炭素アルミキルド鋼を主体に鋳造する水島第5連鋳機においては、拘束性のブレイクアウトを発生する問題である。

中炭材の縦割れは、鋳片凝固時に生ずる  $\delta$ - $\gamma$  変態に起因するエアギャップ生成に伴う不均一拔熱による<sup>18)</sup>と考えられる。したがって、パウダーにはエアギャップを埋めて鋳型拔熱の安定をもたらすに必要な量のスラグフィルムを供給する能力が要求されるものと推定される。また、低炭アルミキルド鋼のブレイクアウト発生には Fig. 8 に示すような溶融スラグ層厚減少現象が対応しているのが見い出された<sup>11)</sup>。Fig. 8 の結果として、スラグフィルム流入の途切れを示唆する鋳造速度急上昇時の鋳型拔熱過大現象（鋳型銅板と鋳片の直接接触到

相当する）が Fig. 9 のように、同時に見い出されている<sup>19)</sup>。

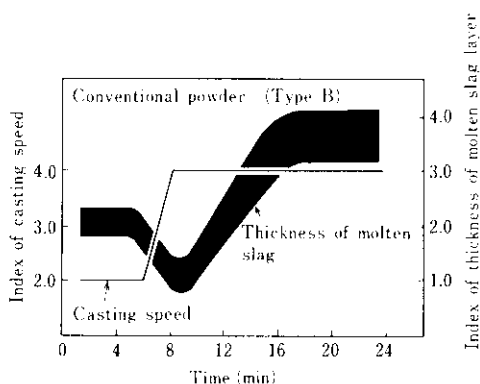


Fig. 8 Change of thickness of molten slag layer by raising casting speed

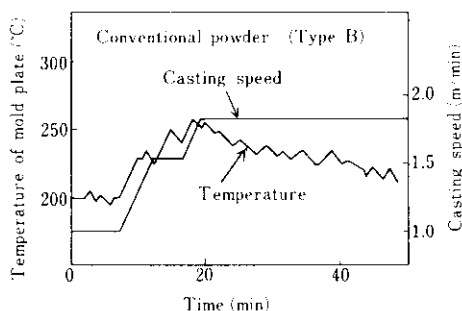


Fig. 9 Change of temperature of mold plate by raising casting speed

### 4.2 高速連鋳用パウダーの開発

中炭素鋼、低炭素アルミキルド鋼の高速連鋳の安定化を図るためには、中・低速鋳造の場合にも増して、溶融スラグ層厚の安定化を図り、スラグフィルム流入量を確保する必要があることが認識された。

半溶融層の溶融スラグ供給能力、あるいはその安定性を抽象的に  $T_{HM}$  のみに還元することの限界を高速連鋳の経験が示している。

微視的な半溶融層の構造が異なれば、速度論的な溶融スラグ層形成能力が異なるものと考え、種々のパウダー製造要因とその構造の関係を調査した。その結果、微粒炭素粉の配合量の変化などの要因により、同じ  $T_{HM}$  であっても半溶融層の構造が Fig. 10 に模式的に示すような変化を見せるこ

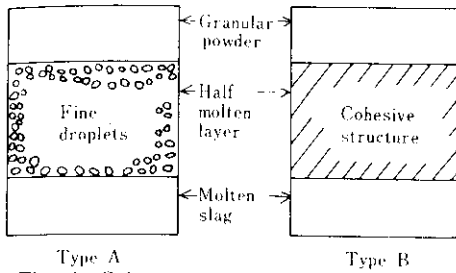


Fig.10 Schema of layer structures of two types of powders

とを知った。半溶融層の構造がBタイプのような融着型である場合に比べ、Aタイプの融滴構造の方が骨材炭素粉の排除による溶融スラグ層形成過程の迅速性において有利と考え、両タイプのパウダーを中炭素鋼の高速連铸に使用した結果をFig.11に示す。基材の物性によらず、Aタイプが有利なのが認められる。また、このタイプのパウダーでは、Fig.12に示すように鋳型抜熱も安定しており、溶融スラグ層厚の铸造速度変化時の追従性も良い。以上の結果は、半溶融層の構造まで制御することがパウダーの溶融特性制御の本質であることを示している。

高速連铸用パウダーの開発により、現在は中炭素鋼の縦割れに若干の問題を残すだけで、他は安定した高速連铸を実施するに至っている。

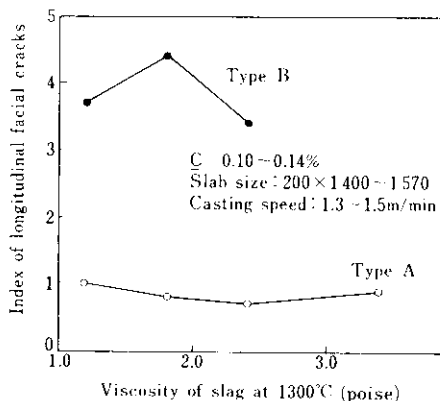


Fig.11 Change of occurrence of longitudinal facial cracks due to the difference of melting characteristics of mold powder

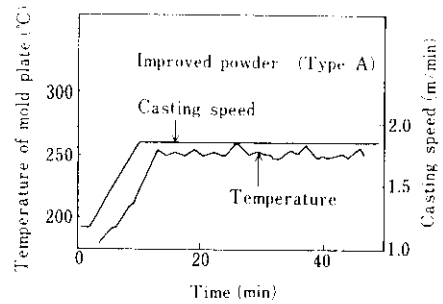


Fig.12 Change of temperature of mold plate by raising casting speed

## 5. 結 言

連铸モールドパウダーの溶融特性制御を従来の溶融速度の調節とは異なる観点、すなわち、溶融スラグの流動性を高温まで抑制する能力の付与と理解する立場から、高温顕微鏡下および実機上でのパウダー溶融挙動調査を行なった。鑄片表面性状の改善につながる溶融スラグ層厚の安定性を確保するためには、半溶融層の厚みと構造を的確に制御するのが重要であることを見出し、高速連铸用パウダーを完成した。

溶融特性制御に関する知見の応用により、特殊鋼スラブ連铸材およびブルーム連铸材の表面性状も安定していることを付記する。

## 参 考 文 献

- 1) 井上, 秋田, 野呂, 片野: 製鉄研究, (1978)293, 34
- 2) 中川, 垣生, 江見, 木下, 戸村, 上田, 今井: 鉄と鋼, 62 (1976), S506~S509
- 3) R.Alberny, A.Leclercq, D.Amaury et M.Lahousse: Rev.de Met.,73 (1976), 545

- 4) 江見, 中戸, 鈴木, 飯田, 上田: 鉄と鋼, **60** (1974), 981
- 5) 中戸, 江見, 江島: *ibid*, **60** (1974), A15
- 6) 橘, 児玉, 大西, 江本, 馬田, 今井, 中戸, 江見: *ibid*, **62** (1976), S542
- 7) T.Emi, H.Nakato, Y.Iida, K.Emoto, R.Tachibana, T.Imai and H.Bada: Proc. 61st NOH-BOSC (1978), 350
- 8) 佐藤: 日本金属学会報, **12** (1973), 391
- 9) H.S.Marr: Iron Steel Int., April (1978), 87
- 10) 桜谷, 江見, 児玉, 中井, 森脇, 越川, 今井: 鉄と鋼, **65** (1979), S238
- 11) 武, 中井, 前田, 江本: *ibid*, **66** (1980), S140
- 12) P.Artelt: Stahl u. Eisen, **97** (1977), 1171
- 13) 竹内, 森, 西田, 柳井, 棕梨: 鉄と鋼, **64** (1978) 1548
- 14) 矢木, 岡井: 化学工学, **18** (1954), 576
- 15) 桜谷, 江見, 垣生, 江本, 児玉: 鉄と鋼, **66** (1980) 11
- 16) 上田, 浜上, 越川, 白石, 垣生: 川崎製鉄技報, **12** (1980) 3, 75
- 17) 中井, 江本, 児玉, 前田, 武, 小島: 川崎製鉄技報, **12** (1980) 3, 66
- 18) S.N.Singh and K.E.Blazek: J.Metals, Oct. (1974), 17
- 19) 川崎製鉄㈱: 日本鉄鋼協会共同研究会第74回製鋼部会資料, (1979), 鋼74-9