

論文の内容の要旨

論文題目 鋼の連続鋳造におけるモールドフラックスの役割と鋳片表面品質制御

氏名 梶谷敏之

近年世界的に鉄鋼需要が急増するなかで、我が国の鉄鋼業では付加価値の高い製品をより高い生産速度で製造することが求められている。したがって鋼の連続鋳造においても、鋳造速度の向上と鋳片表面品質の改善の両立を図る必要である。このような背景から、特に鋳型内における鋳型と鋳片間の潤滑および初期凝固現象の制御が、重要な課題となっている。

鋼の連続鋳造鋳型内では、鋳片すなわち凝固シエルの鋳型への焼き付きを防止するため鋳型を上下方向に振動(オシレーション)させ、さらに合成スラグであるモールドフラックスを溶鋼の湯面に添加する。モールドフラックスは溶融した後鋳型・凝固シエル間に流入し、液体と固体のフラックスフィルムを形成し、鋳型内の伝熱と潤滑に対して多大な影響を及ぼす。したがって鋳型と鋳片間の流路におけるモールドフラックスの物理的および化学的な挙動を正確に理解し、これを積極的に制御できれば、従来にない高速鋳造の実現や表面性状に優れた鋳片の製造が可能になると考えられる。

そこで本研究では、従来経験的に理解されたモールドフラックスの役割に対して理論的な解明を試み、鋳型内潤滑と伝熱制御に対する重要な支配因子を明確にすることを目的とした。さらに鋳片表面のフラックスフィルムは鋳型内だけでなく、それに続く2次冷却帯における伝熱にも影響を及ぼす。したがってモールドフラックスを介した伝熱に関しては、2次冷却帯での現

象も含めて議論することとした。

第1章は序論であり、本研究の工業的な背景と、鋼の連続鋳造法の概要について述べた後に、鋳型内潤滑と初期凝固制御に関する従来の研究について検討した。これより、鋳型と鋳片間へのモールドフラックスの流入機構、モールドフラックスを介した鋼の凝固核生成、さらにフラックスを介した伝熱機構については、理論的な解釈が不十分であることを示した。

第2章では、鋳型内潤滑に重要な影響を及ぼすモールドフラックスの流入機構について検討した。従来の理論解析とは異なり、鋳型・凝固シェル間におけるモールドフラックスの液体フィルム厚が、溶鋼静圧とフラックス流路内の圧力のバランスによって鋳造中に変化するという新たな考えに基づき、フラックスの流入に対するモールドモデル実験方法を構築した。

まず現象を単純化するため、鋳型のオシレーションを無視した状態でモデル実験を行い、モールドフラックスの流入に対して、鋳型・凝固シェル間の流路の形状が決定的な支配因子であることを明らかにした。すなわち、フラックスの流路が上向きに広がっている場合と下向きに広がっている場合で、フラックスの流入挙動は全く異なり、連続鋳造の操業においてモールドフラックスの消費量(流入量)が鋳造速度とフラックスの粘度の増加によって低下することを理解するには、フラックスの流路が下向きに広がっている必要がある。さらに、溶鋼湯面で形成されるメニスカスの曲率に沿った凝固シェルの生成は、フラックスの流入を促進することが分かった。

次にモールドフラックスの流入に対する鋳型オシレーションの効果について検討し、鋳型の上昇時にフラックスの流路が拡大し、それに続く鋳型下降時にフラックスが流入するという新たなメカニズムを提案した。さらに、連続鋳造の操業上の諸因子すなわち鋳造速度、モールドフラックスの粘度、鋳型オシレーションの振動条件とモールドフラックスの消費量との関係を、初めて包括的に再現できたことは、本研究におけるモールドフラックス流入機構の妥当性を裏付けている。

第3章では、鋼の初期凝固制御におけるモールドフラックスの役割について、初期凝固シェルの不均一成長とオシレーションマーク(鋳型振動による鋳片表面の周期的な凹凸)が顕在化しやすい極低炭素鋼に注目し、検討を行った。まずモールドフラックスを介さない金属チル上の初期凝固について実験室的に検討し、極低炭素鋼では非常に微細な凝固組織が形成されるため凝固シェル厚が不均一になること、さらにその微細組織の形成は核生成に要する過冷度が大きいことに起因することが分かった。このように金属チル上の初期凝固では、凝固シェル厚の均一性に対する核生成の寄与が大きい。特に極低炭素鋼では核生成に要する過冷

度が大きいために、核生成後の成長速度が大きく核生成の起こった位置と起こらなかった位置で、大きなシェル厚の差が生じる。

一方、モールドフラックスフィルムを介して凝固核生成が生じる連続鋳造鋳片では、大きな過冷却に起因する微細組織は観察されない。したがってモールドフラックスの存在によって、小さな過冷却で核生成が起こり、これが均一な凝固シェルの成長に寄与していると考えられる。さらに極低炭素鋼で観察されるオシレーションマーク部の凝固組織の不連続性より、鋳型下降時に曲率を持ったメニスカスに沿って凝固シェルが存在することを明確にした。従来オシレーションマークは鋳片品質に対して悪影響をもたらすとされてきたが、第2章で明らかにされたモールドフラックスの流入機構を踏まえた考察を行い、適正な深さのオシレーションマークの形成が、鋳型内潤滑の向上に対して極めて重要であることが分かった。

第4章では、モールドフラックスを介した伝熱に関して、フラックスフィルム中の気泡に注目し検討を行った。まず Al-K 鋼に比べて鋳型内潤滑の不良によるブレイクアウトが発生しやすい Si-K 鋼の連続鋳造では、フラックスフィルムにおいて多数の気泡が生成することが分かった。そのため鋳型内の伝熱が著しく低下し、メニスカスにおけるオシレーションマークの形成が浅く不安定となるため、モールドフラックスの消費量が低下し、さらにはブレイクアウトの発生に至る。このような鋳型内の伝熱と潤滑に関わる実機での現象は、第2章および第3章の知見から容易に説明が可能であり、本研究で明らかにしたモールドフラックスの流入機構を支持している。

さらにフラックスフィルムにおける気泡の発生に対して、フラックス中の水酸イオンの存在を仮定した新たな発生メカニズムを提案し、 ^1H 固体 NMR によって可能となった水酸イオンの定量分析により、これを実証した。すなわち、鋳造中に大気中の水蒸気は溶融フラックスプールに水酸イオンとして溶解し、さらに水酸イオンが溶鋼中の脱酸元素により還元され、溶存水素として移動する。この過程でモールドフラックス中の水酸イオンが過剰になると、フラックスフィルム中に水蒸気の気泡が発生する。特に Si-K 鋼では Si の脱酸力が Al に比べて弱いために、水酸イオンの還元反応が起こりにくい。したがってフラックス中の水酸イオンが増加し、気泡の発生が顕在化する。一方 Al-K 鋼でも鋼中水素が著しく高いと、Al による水酸イオンの還元反応が抑制されるため、同様のメカニズムで水素性ブレイクアウトが発生する。さらにフラックス中の気泡は、鋳型・凝固シェル間にモールドフラックスが流入し $\text{cuspidine}(3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2)$ が結晶化する過程で、液相中への水素の再分配と、体積収縮にともなう負圧の生成によって、発生することが分かった。これらの知見をもとに、高塩基性のモールドフラックスの適用により、

フラックス中の水酸イオンを低減し、気泡の発生さらにはブレイクアウトを防止できた。以上のように、従来全く注目されなかったフラックス中の水酸イオンが、鋳型内の伝熱に対する非常に重要な支配因子であることが明らかになった。

第5章では Cu による鋼の高温脆化について実験室的に検討し、連続鋳造の2次冷却帯における割れの発生に対するモールドフラックスの影響について考察した。まず Cu による高温脆化に関して高温引張試験を行い、脆化温度範囲が 1000~1150°C (Cu=0.2%) であり、高温酸化により鋼の表面に析出した Cu が液体でかつスケールの固相率が高い温度域に対応することを示した。さらに Cu の液体は非常に小さな歪により、オーステナイト粒界に侵入し割れをもたらす。そのため鋳片表面の小さな熱歪も割れの原因となると考えられる。

したがって、連続鋳造の2次冷却帯において Cu による割れを防止するためには、この脆化温度域より低い温度まで急速に冷却するか、脆化温度域での曲げと矯正を許容した上で、緩冷却により熱歪を低減する必要がある。このように Cu による表面割れを防止するためには、従来よりも精度の高い温度制御が必要であるが、鋳片に残存したモールドフラックスは、冷却水の沸騰状態を膜沸騰から遷移沸騰に変化させ、鋳片の表面温度のばらつきを助長し、熱歪を増大させる要因となる。したがって Cu による表面割れを防止するためには、モールドフラックスを鋳片から剥離し均一な冷却を図る必要がある。

第6章は結論であり、本研究で得られた結果を総括し工業的な応用について述べた。