

中炭素鋼用モールドフラックスの等温熱処理による結晶化過程の速度論的解析

水野 秀紀*・江阪 久雄*²・篠塚 計*²・田村 学*²

Kinetics of Crystallization of Mold Flux for Middle Carbon Steel by Isothermal Heat Treatment

Hidenori MIZUNO, Hisao ESAKA, Kei SHINOZUKA and Manabu TAMURA

Synopsis : Mold flux is widely used in continuous casting of steel. The heat transfer control in the mold is one of the important roles of mold flux. The mild cooling due to crystallization of mold flux is established for middle carbon steel, which has a high tendency for longitudinal cracking. However, the mechanism of crystallization has not well understood. Therefore, the kinetics of crystallization *via* glassy state has been analyzed in this study, using a commercial mold flux, which easily crystallizes.

Quenched mold flux was prepared and heat treated at some temperatures for various periods. After heat-treatment, the mold flux was analyzed by XRD to confirm the phase, glass or crystalline. The time for crystallization as a function of heat-treatment temperature was experimentally determined. Then the apparent activation energy for crystallization was estimated using Arrhenius plot. The calculated value is 193 kJ/mol and this may correspond to the activation energy for diffusion of some molecules or ions in a glassy state of mold flux.

Key words: mold flux; cuspidine; TTT diagram; crystallization; Arrhenius plot; activation energy.

1. 緒言

亜包晶鋼においては鑄片の縦割れが発生しやすい。この縦割れは溶鋼の不均一凝固に起因し^{1,2)}、その発生頻度は鑄造速度の増加とともに増加することが明らかになっている。縦割れの発生を防止するためには、鑄型内の熱流束を小さくすることが有効であるとされている³⁾。連続鑄造鑄型内においてはモールドフラックスが潤滑、保温、酸化防止、伝熱制御などの種々の目的のために使用されている⁴⁾。その中で、上記した熱流束を小さくするためにも利用されており、モールドフラックスの結晶化による緩冷却化が簡便かつ効果的な方法として採られている。

モールドフラックスが鑄型内に散布されると、一部は鑄型に接して固着層を形成し、一部は溶融し鑄型と凝固シェルの間に流入する。この固着層と溶融層は定常状態であればそれぞれ一定の厚みとなる。しかし、鑄造を開始してから鑄型内が定常状態になるまでには時間がかかり、鑄造開始時や鍋交換時の非定常状態の段階においては欠陥が発生しやすいと言われている⁵⁾。そこで定常状態になるまでの時間が短縮できれば、鑄片の縦割れ発生を抑制し、生産性向上および歩留りの向上につながると考えられる。したがって、鑄造初期にモールドフラックスを鑄型内に散布してから、鑄型内が定常状態となるまでの時間を明らかにす

るためには、モールドフラックスの結晶化の速度論的な解析が必要である。

これまで、溶融状態からのモールドフラックスの結晶化については、KashiwayaらがHot Thermocouple Techniqueを用いてモールドフラックスのTTT図を作成することにより検討している⁶⁻⁹⁾。しかし、モールドフラックスは、溶融状態から結晶化する場合ばかりではなく、ガラス状態から結晶化する場合もありうる。特に連続鑄造の初期段階では、モールドフラックスは鑄型と接して急冷され、ガラス状態になると考えられる。したがって、連続鑄造鑄型内のモールドフラックスは、ガラス状態から結晶化する場合も十分考えられ、このような状況下での結晶化の速度論的解析が重要である。

これまでガラス状態からの結晶化についての研究例は多くないようである¹⁰⁻¹³⁾。そこで、本研究では急冷したモールドフラックスを電気炉で熱処理することによりモールドフラックス中に析出する結晶相を、X線を用いて測定し、熱処理温度と結晶化に要する時間について解析した。

2. 実験方法

2・1 急冷ガラス試料の作成

実験をするにあたってまず急冷ガラス試料を作成した。

平成20年5月2日受付 平成20年6月27日受理 (Received on May 2, 2008; Accepted on June 27, 2008)

* 防衛大学校機能材料工学科研究科前期課程学生 (Graduate Student, Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka Kanagawa 239-8686)

* 2 防衛大学校機能材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy)

Table 1. Chemical composition of mold flux used in this study.

Chemical composition (mass%)					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	F	MgO
32	3	39	10	7	6

Table 2. Properties of mold flux used in this study.

Melting Temperature (°C)	Viscosity (poise) (1350 °C)	Solidification Temperature (°C)	CaO/SiO ₂
1140	1.3	1180	1.2

本研究で使用したモールドフラックスは、連続鋳造で使用されている比較的結晶化しやすいとされるものである。その組成および特性をそれぞれ Table 1, 2 に示す。モールドフラックスは溶融時間を調整する目的で微粒の黒鉛が添加されているが、本研究ではあらかじめ脱炭したモールドフラックスを使用した。

このモールドフラックスを黒鉛るつぼに入れ、1350°C とした電気炉に 20 分間保持し、溶融した。なお、雰囲気制御は特に実施していない。20 分間経過後、るつぼを取り出し黒鉛板上に鋳込んで、直ちに別の黒鉛板で挟みこんで、厚さ約 1 mm のガラス状基板を作成した。挟み込んだ後は、モールドフラックスが熱ひずみで割れるのを防ぐために、アルミナ製長繊維からなる断熱材をかぶせて徐冷した。

作成した試料がガラスであることを確かめるために XRD 分析を行った。

2・2 電気炉による熱処理

急冷ガラス試料をアルミナるつぼに入れ、所定の温度に保持した電気炉を使用し大気中で熱処理を行った。電気炉の設定温度範囲は 500~750°C である。各温度で数分から数十時間の熱処理を行った後、XRD 分析により試料の結晶化の判定を行った。

3. 実験結果

3・1 電気炉表示温度の校正

実験の温度範囲の中間点である Al の融点 (660°C) を用いて電気炉の表示温度を検定した。用いた Al の純度は 99.99% である。その結果、Al の融点よりも 7°C 低く表示されることが明らかになった。今回の実験の範囲ではすべて同様のずれがあると考えて、電気炉表示温度に 7°C 加えることにより補正した。

3・2 急冷試料の評価

溶融モールドフラックスを黒鉛板で挟みこんで作成した急冷試料を XRD 分析により評価した。その結果を Fig. 1 に示す。20°~30° にブロードなピークが確認できるが、これはパイレックスガラス製のサンプルホルダーのピークであ

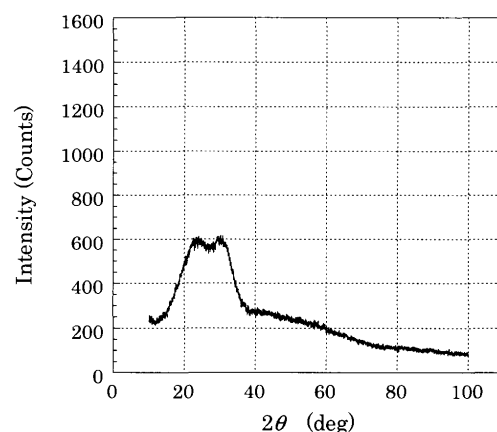


Fig. 1. XRD profiles of quenched glassy specimen.

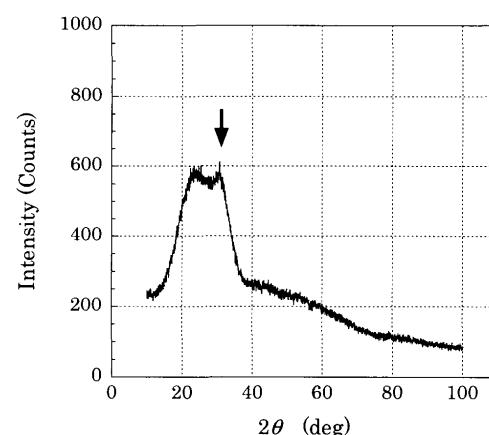


Fig. 2. XRD profiles of the specimen heat-treated at 527°C for 20 h.

る。結晶化を表す顕著なピークは全く見られず、本研究で用いた出発試料がガラス状態であることを確認した。なお、急冷試料の厚みは 0.7~1.6 mm の範囲にあったが、XRD 分析では試料厚みの差異は認められなかった。

3・3 熱処理温度と結晶化に要する時間

急冷試料をアルミナるつぼに入れ電気炉により熱処理し、モールドフラックスが結晶化するまでの時間を調査した。結晶化の判定は XRD 分析で行い、Cuspidine (カスピダインもしくはカスピディン、ここでは Cuspidine と表記。3CaO·2SiO₂·CaF₂) の最も強いピークである ($\bar{1}22$) 面を判定基準にした。一例として、527°C、20 h 熱処理した試料に対する XRD 分析結果を Fig. 2 に示す。図中矢印で示すように、非常に弱いながらも 29° 付近に Cuspidine のピークを確認することができる。本研究では、Fig. 2 に示した 527°C 20 h の例のように、わずかでもピークが検出できれば試料が結晶化したと判断した。

657°C で 450 s 熱処理した試料および 657°C で 600 s 熱処理した試料の XRD 分析結果をそれぞれ Fig. 3, 4 に示す。450 s では Cuspidine のピークが確認できないが、600 s では Cuspidine のピークを明確に確認することができた。した

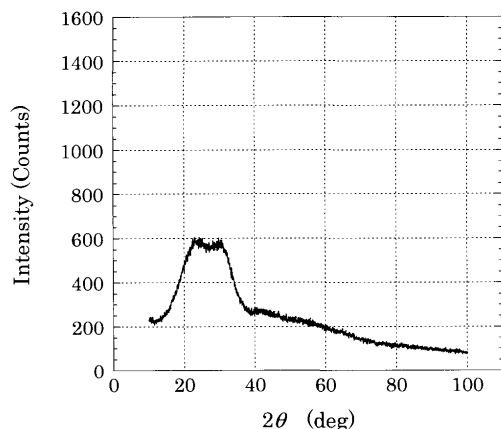


Fig. 3. XRD profiles of specimen heat-treated at 657°C for 450 s.

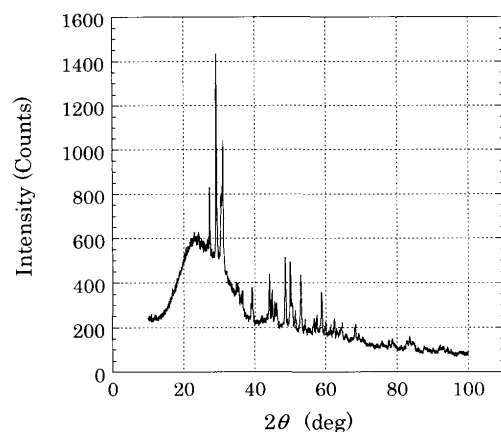


Fig. 4. XRD profiles of specimen heat-treated at 657°C for 600 s.

がって、この温度では450 sと600 sの間で結晶化が起こったと考えられるが、本研究では結晶化に要した時間は600 sであると見なした。このように本研究では、わずかでもピークを確認できた時点を結晶化時間(=τ)と定義した。

上述の判定基準に基づいて、熱処理温度と結晶化時間の関係を調査した。507°Cから757°Cまでの各熱処理温度で熱処理時間を変更し、結晶の有無を判定した。結晶の析出をわずかでも確認した場合は○で、確認できなかった場合は×で、実施した全ての実験水準の結果をFig. 5に示す。今回の実験の範囲で最も低温に近い527°Cでは結晶化するまでに20時間の熱処理が必要であったが、熱処理温度が高くなるにつれ、結晶化時間は短くなり、実験の範囲内で最高温度の757°Cの熱処理では1分間で結晶化した。全ての試料において、○の結晶化と×の非結晶化のデータが混在することはなかった。

熱処理温度と結晶化時間(τ)の関係を求めたものをFig. 6に示す。高温ほど短時間、低温ほど長時間になることが明瞭である。

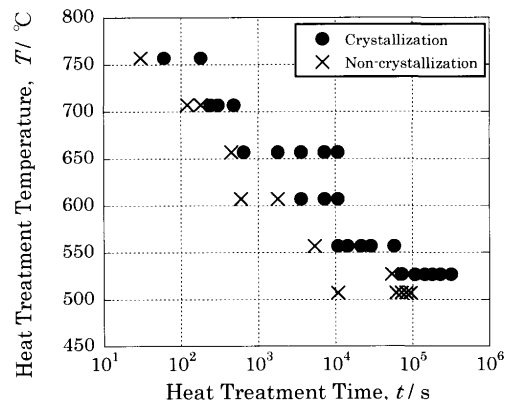


Fig. 5. Crystallization for cuspidine from glassy state of mold flux by heat treatment.

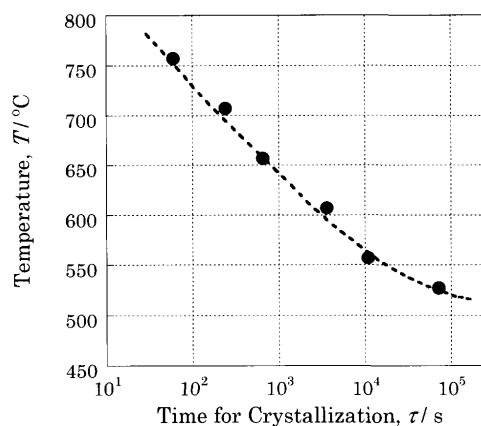


Fig. 6. Relation between heat treatment temperature and time for crystallization.

4. 考察

4.1 活性化エネルギーの算出

反応速度論の考え方でガラスからの結晶化挙動が解析できると考えられる¹⁴⁾。したがって、速度定数 k は(1)式のように結晶化時間(τ)の逆数に比例する。

$$k \propto \frac{1}{\tau} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$\ln k$ と絶対温度の逆数を利用してアレニウスプロットを作成した。その結果をFig. 7に示す。厳密に言えば607°Cのところで勾配が異なっているようにも見受けられる。しかし、析出した結晶は全てCuspidineであり、実験を行った温度範囲では結晶化に関するメカニズムが異なるとは考えにくい。そのため、得られた6点を一本の直線で回帰した。その一次回帰式から求めた直線の傾きにガス定数($R=8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$)をかけることにより、結晶化に伴う見かけの活性化エネルギーを求めると、その値は193 kJ/molとなった。

4.2 活性化エネルギーの値の比較

橋本らは合成フラックスを用いて、種々の温度で熱処理を行い、Cuspidineの結晶化率の推移を明らかにしている。

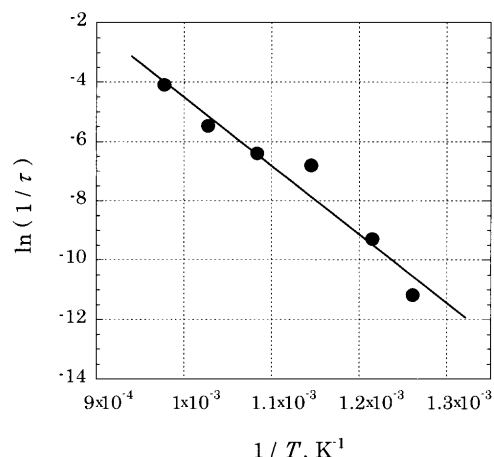


Fig. 7. Arrhenius plot derived from Fig. 6.

これらのデータから Avrami らの方法により、活性化エネルギーを求めている¹³⁾。CaO (45 mass%), SiO₂ (42 mass%), CaF₂ (13 mass%)の組成からなる合成フラックスでは 446 kJ/mol, これに Na₂O を 4.0 mass% 添加した合成フラックスでは 255 kJ/mol としている。アルカリ系酸化物である Na₂O は SiO₂ の網目構造を断ち切る作用を有し、フラックスの粘度を低下させ、ガラス転移温度を低下させる^{15,16)}。

フラックスの組成や実験条件、また活性化エネルギーの算出方法が橋本らと異なるため、単純に活性化エネルギーを比較することはできない。しかし、本研究で使ったモールドフラックスは Table 1 に示すように、Na₂O 等、アルカリ金属の酸化物を含むため、橋本らの研究における Na₂O を 4 mass% 含有した合成フラックスの方が組成的には近いと考えられる。これでは橋本らは活性化エネルギーの値を 255 kJ/mol としているのに対し、本研究で求めた値は 193 kJ/mol であり、両者は近いと判断できる。

また、今回用いたモールドフラックスの Na₂O の含有量は橋本らが用いたものよりも高く、SiO₂ の網目構造をより分断した状態となっていると考えられることから、ガラス中での分子やイオンの易動度は大きかったと思われる。したがって、今回求めた活性化エネルギーの値が橋本らの結果よりも小さな値になったことは妥当であると考えられる。

4・3 活性化エネルギーの解析

通常、析出など A-B 系の α 固溶体の中で B を主体とする β 相の核生成・成長で変態が進む場合、変態量の推移は経過時間に対して S 字曲線となる。これは α 相中における A 原子もしくは B 原子の移動律速であるとされる¹⁷⁾。したがって、析出物の量などが経過時間に対して S 字型曲線で示されるなら、その析出物の成長は物質の拡散に律速されていると判断できる。

今回の実験においても、熱処理時間と Cuspidine の結晶化率の関係を求め、結晶化の進行が物質の拡散に支配されているのかどうかを検討した。結晶化率の推定法としては

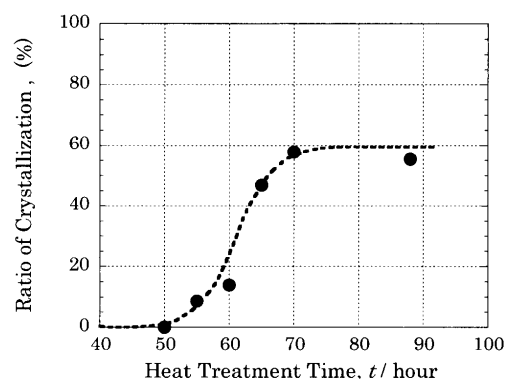


Fig. 8. Change in the ratio of crystallization of cuspidine with heat treatment time at 527°C.

いくつか提案されている^{18,19)}が、ここでは内部標準法¹⁸⁾により次のように求めた。熱処理後の試料を乳鉢で粉末にした後、この試料と標準物質の α -Al₂O₃ を質量比 10:7 の割合で調合・混合し、試料が均一に混ざるように、さらに乳鉢でよく混合した。その後、XRD 分析を行い、 α -Al₂O₃ の (113) 面と Cuspidine の ($\bar{1}$ 22) 面の強度を比較することにより、試料の結晶化率を算出した。なお、本研究での温度範囲以上である 807°C で 3 時間熱処理したものは完全に結晶化しているものとみなし、この時のピーク比を結晶化率 100% と定義した。Fig. 8 に熱処理の経過時間と結晶化率の関係を示す。ただし、607°C 以上の高温では結晶化開始から、その温度での平衡析出量に短時間で達してしまう傾向が認められ、結晶化率の推移を検討するのは困難であると判断した。そのため、ここでは比較的低温の 527°C での熱処理の結果を示す。サンプルが個々に異なるため、多少のばらつきはあるが、熱処理時間と結晶化率との関係は S 字型曲線で表されることが明らかである。これより、Cuspidine の成長は物質移動により律速されていると判断できる。なお、Fig. 8 の縦軸である結晶化率は温度の影響を受け、高温ほど高くなる傾向が認められた。

上述した橋本らが求めた活性化エネルギーは Cuspidine の結晶化率の推移を種々の温度について求め、Avrami らの方法により求めたものである。すなわち、Cuspidine の成長はガラス中の物質移動により律速されており、拡散のための活性化エネルギーが 446 kJ/mol、もしくは 255 kJ/mol ということである。

本研究で求めた活性化エネルギーは Cuspidine の生成開始時期をとらえたものであるため、Cuspidine の核生成に関するものと判断できる。本研究で用いたモールドフラックスの凝固温度は Table 2 に示した通り、1180°C とされている。これは工学的な指標であり、厳密には正しくないが、Cuspidine が晶出を始める温度と大きくずれていないと思われる。本研究では 527~757°C で熱処理を行ったが、これらの温度域は Cuspidine の晶出温度から 500~650°C 過冷していることに相当する。古典的核生成理論に基づけば、

核生成自身の活性化エネルギーは過冷量の二乗に反比例するので²⁰⁾、今回の熱処理温度範囲では核生成自身の活性化エネルギーは無視できるぐらい小さいと考えられるため、核生成現象を律速するものではない。ガラス中の分子またはイオンの拡散速度の方が遅いと考えられるので、これが律速段階であると思われる。

核生成と同様、成長も物質の拡散に支配されていると考えられる。橋本らも求めた活性化エネルギーが、拡散などの物質移動のための活性化エネルギーに対応すると報告しているが、具体的にどの物質の拡散であるかについては触れていない。本研究においてもモールドフラックスの組成のうちどの物質の拡散であるかは特定できなかったが、ガラス状態のモールドフラックスから Cuspidine が析出し成長する現象は、物質の拡散に支配され、本研究で求めた活性化エネルギーは原子やイオンなどの拡散に関する活性化エネルギーに対応すると考えられる。

5. 結言

急冷ガラス状態のモールドフラックスを熱処理し、Cuspidine が結晶化するまでの時間を測定することにより以下の知見を得た。

(1) 本研究で使用したモールドフラックスに対する、急冷ガラス状態から Cuspidine が結晶化する際の熱処理温度と熱処理時間の関係が明らかになった。

(2) 今回用いたモールドフラックスでは、ガラス状態のモールドフラックスから Cuspidine が核生成するための活性化エネルギーは 193 kJ/mol であった。

(3) 本研究で求めた活性化エネルギーは原子やイオンなどがガラス中を拡散するための活性化エネルギーに対応すると考えられる。

文 献

- 1) Y.Sugitani and M.Nakamura: *Tetsu-to-Hagane*, **65** (1979), 1702.
- 2) Y.Sugitani, M.Nakamura and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagane*, **67** (1981), 1508.
- 3) T.Kanazawa, S.Hiraki, M.Kawamoto, K.Nakai, K.Hanazaki and T.Murakami: *Tetsu-to-Hagane*, **83** (1997), 701.
- 4) M.Kudou: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **10** (2005), 266.
- 5) M.Emi: 日本金属学会シンポジウム, “鑄造用パウダーフラックスの諸問題”, (1991), 10.
- 6) Y.Kashiwaya, C.E.Cicutti, A.W.Cramb and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 348.
- 7) Y.Kashiwaya, C.E.Cicutti and A.W.Cramb: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 357.
- 8) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 71.
- 9) Y.Kashiwaya, T.Nakaguchi, K.Son Pham, S.Akiyama and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 4.
- 10) H.Mizuno, H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 277.
- 11) K.Watanabe, M.Suzuki, K.Murakami, H.Kondo, A.Miyamoto and T.Shimon: *Tetsu-to-Hagane*, **83** (1997), 115.
- 12) K.Tsutsumi, T.Nakamura, T.Nagasaka and M.Hino: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 116.
- 13) H.Hashimoto, G.Watanabe and K.Nagata: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 849.
- 14) D.V. Ragone, 寺尾光身監訳: “材料の物理化学II”, 丸善, 東京, (1996), 205.
- 15) K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **15** (1988), 175.
- 16) M.Kawamoto, K.Nakajima, T.Kanazawa and K.Nakai: *Tetsu-to-Hagane*, **80** (1994), 219.
- 17) 西澤泰二: ミクロ組織の熱力学, 社団法人日本金属学会, 丸善, 東京, (2005), 229.
- 18) T.Gotou and M.Susa: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 2.
- 19) H.Shibata, T.Emi, Y.Waseda, K.Kondo, H.Ohta and K.Nakajima: *Tetsu-to-Hagane*, **82** (1996), 504.
- 20) 西澤泰二: ミクロ組織の熱力学, 社団法人日本金属学会, 丸善, 東京, (2005), 199.