

モールドパウダー製品ラインナップ

Lineup of Mold Powder Products

岩 本 行 正*
Yukimasa IWAMOTO

Abstract

Mold powder has many roles in the continuous casting process, including thermal insulation of the molten steel surface, protection of the molten steel from oxidation, lubrication between the steel shell and the mold, and controlling heat removal in the mold. Mold powder requires appropriate design given certain casting conditions. This report introduces our wide variety of mold powder products.

1. 緒言

鋼の連続铸造用モールドパウダーはモールド内で溶鋼上に添加され、溶鋼から熱を受けて溶融し、モールドと凝固シェル間に流入して消費される。その間のモールドパウダーの役割として、①溶鋼の再酸化防止、②溶鋼表面の保温作用、③溶鋼中から浮上してきた脱酸生成物等の吸収、④モールドと凝固シェルの潤滑作用、⑤凝固シェルからモールドへの抜熱制御がある。

一方、連続铸造には、鋼種、モールドサイズ、铸造速度など多数の铸造条件が存在し、要求されるモールドパウダー特性も各種铸造条件ごとに異なり、それぞれの铸造条件に対する最適なモールドパウダーを使用しなければならない。当社では多くの铸造条件に対して各種のモールドパウダーを開発してきた。本報では当社の代表的、特徴的なモールドパウダー製品群について紹介する。

1. Introduction

Mold powder is added to the surface of molten steel and melted by heat from the molten steel. Melted powder liquid flows between the mold wall and the solidified steel shell. The roles of mold powder are as follows:

- ① Protection of the molten steel surface from oxidation by air
- ② Thermal insulation of the surface of the molten steel
- ③ Absorption of non-metallic inclusion that float to the surface of the molten steel
- ④ Lubrication between the mold and the solidified steel shell
- ⑤ Heat removal control between the mold and the solidified steel shell

There are many casting conditions which must be considered such as steel grade, mold size, casting speed, and so on. The properties

* 技術研究所 第1研究グループ チームリーダー Team Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

2. 高速鋳造用パウダー

生産性の向上のため高速鋳造が行われ、現在では通常のスラブで最大3.0m/min、薄スラブでは最大6.0m/minが達成されている^{1)~3)}。高速鋳造における最大の課題は、鋳造速度の増加とともに薄くなる凝固シェルをブレイクアウトさせずに安定して引き抜くことである。高速鋳造用モールドパウダー^{4),5)}としては、モールド内で十分な抜熱を行ってシェル厚みを確保することと、潤滑性を十分に確保することが必要不可欠である。Fig. 1に示すようにモールドパウダー消費量は鋳造速度の上昇とともに減少するため、高速鋳造においては凝固シェルとモールド間の潤滑不足に起因する拘束性ブレイクアウトの発生頻度が高くなる。したがってモールドパウダーについては、粘度と結晶化温度が過度に高くなることを避けて、モールドパウダー消費量の増大を図り、十分な潤滑性を確保している。

また、高速鋳造では凝固シェル厚みが薄くなり、再溶解性のブレイクアウトの発生頻度が増加するので、モールド内で均一かつ十分な抜熱が必要である。モールド下部でモールドと凝固シェル間に生じるエアギャップは抜熱を阻害するため、こ

needed in a mold powder vary with various casting conditions. Suitable mold powder must be used for each casting condition. We have developed many mold powders for many casting conditions. This report introduces our wide variety of mold powder products.

2. High Speed Casting Mold Powder

High speed casting improves productivity of continuous casting. At present, conventional slab casters can achieve 3.0m/min maximum casting speeds and thin slab caster can achieve over 6.0m/min^{1)~3)}.

It is necessary for high speed casting mold powders that can cast without breakout even though the thickness of the solidified steel shell becomes thinner and weaker as higher casting speed is achieved^{4),5)}. Mold powder for high speed casting requires properties that provide sufficient heat removal to form sufficient thickness of the solidified steel shell in the mold and good lubrication between the solidified steel shell and the mold wall in order to prevent breakout. As shown Fig. 1, the consumption of mold powder tends to decrease with increasing casting speed, and the risk of sticker type breakout will increase due to lack of lubrication. Sufficient lubrication is maintained by designing a mold powder which does not to have excess viscosity or crystallization temperature in order to increase powder consumption.

The risk of wash through type breakout also will increase with thin solidified steel shell during high speed casting: therefore sufficient and uniform heat removal in the mold is necessary.

The air gap formed between the mold and the solidified steel shell at the bottom part of the

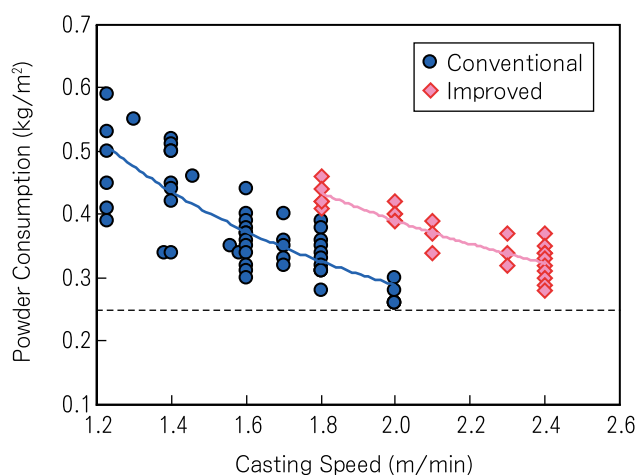


Fig. 1 Effect of casting speed on mold powder consumption.

のエアギャップ生成を防止すれば抜熱量を確保できる。そのために、パウダーの CaO/SiO_2 を調整し Li_2O を活用することで、比較的低温域でも優れたスラグ流動性を持ち、エアギャップの充填を可能とし、モールド内抜熱を高めたパウダーを開発している。

さらに、高速鋳造では非定常バルジングによる周期的な湯面変動の問題もある^{6),7)}。このバルジング性湯面変動は二次冷却帯での現象であることから、モールドパウダーとの直接的な関係は軽視されてきたが、ここ至近の取り組みでモールドパウダーとの関係も明らかにされつつあり、二次冷却帯でのスラグフィルムの剥離性をコントロールすることによってバルジング性湯面変動を軽減するモールドパウダーの品質設計も行っている⁵⁾。

3. 超高塩基度パウダー REVIX

中炭素鋼の主な欠陥には鑄片表面の縦割れや横割れがあげられる。中炭素鋼は凝固時の $\delta \rightarrow \gamma$ 変態による凝固収縮が大きいことから凝固シェルが不均一に生成しやすく、そのために表面割れが発生しやすいと考えられる⁸⁾⁻¹⁰⁾。鋳造速度が速いほど鑄片表面割れの発生率が増加する傾向にあり¹¹⁾、従来のモールドパウダーでは鋳造速度が制限されていた。鑄片表面割れを抑制するには、モールドパウダーの結晶化温度を高くしてモールド内を緩冷却化し、均一な初期凝固シェルを形成させることが重要である¹²⁾。しかし、結晶化温度を過度に高くすると、潤滑性の確保と凝固シェル厚の確保が困難になる。

そこで、緩冷却と凝固シェル厚みの確保という、相反する要素を両立させるために、当社では結晶化温度だけではなく結晶化速度にも着目した超高塩基度パウダー REVIX シリーズを開発した¹³⁾。REVIXは CaO/SiO_2 を高めることにより従来品よりも結晶化速度を高めることが可能となっ

mold prevents heat removal. In order to prevent the air gap and increase the heat removal, we developed a mold powder that contains Li_2O and has the appropriate basicity for improving flow-ability at lower temperature in the bottom part of the mold.

Furthermore, molten steel level fluctuation sometimes occurs during high speed casting due to unsteady bulging of the slab^{6),7)}. Mold powder typically had not been considered a main cause of unsteady bulging of the slab since it occurs in the secondary cooling area. In recent research, it has gradually been found that mold powder also effects the bulging. We can design mold powder that can reduce unsteady bulging by controlling the ability of the powder slag to peel away from the slab surface in the secondly cooling area⁵⁾.

3. Ultra High Basicity Mold Powder “REVIX”

The main defects of medium and peritectic carbon steel grades are longitudinal cracking and transverse cracking on steel surface. Surface cracking of medium and peritectic carbon steel is caused by uneven solidification of the solidified steel shell due to the $\delta \rightarrow \gamma$ phase transformation with high solidification shrinkage⁸⁾⁻¹⁰⁾. The casting speed of conventional mold powder is limited because surface cracking tends to increase with increasing casting speed¹¹⁾. In order to prevent surface cracking, it is important to reduce the heat removal in the mold using mold powder that has high crystallization temperature, resulting in an even solidified steel shell¹²⁾. However, a very high crystallization temperature reduces lubricating properties

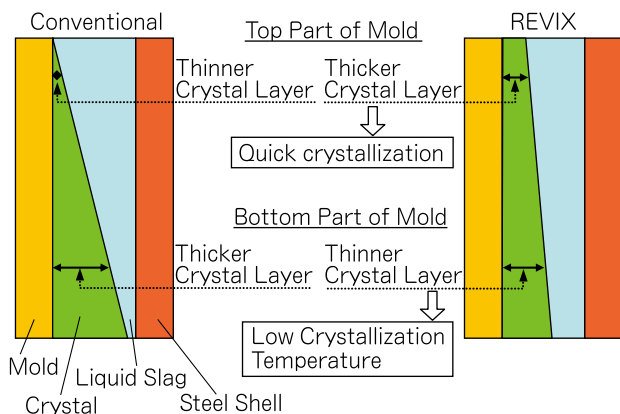


Fig. 2 Slag film image of conventional powder and REVIX.

た。Fig. 2にREVIXのスラグフィルムのモデルを従来品と対比して示す。REVIXの場合、鑄片割れの起点となるモールド上部では結晶化速度を高めることで結晶層が厚くなり、緩冷却効果を与えて鑄片割れを抑制する。一方、モールド下部では粘度を低く設定することによってエアギャップを充填することと、結晶化温度を低く設定することによって結晶層が薄くなって十分に抜熱され、凝固シェル厚を確保できる特徴を持つ。

中炭素鋼で本開発の超高塩基度モールドパウダー REVIXを使用することによって高速での安定した鑄造と鑄片割れ抑制の両立を達成した。

4. 高粘度パウダー

品質規格の厳しい低炭素鋼、極低炭素鋼の場合、パウダースラグの削り込み、巻き込みによるパウダー起因の表面欠陥防止が課題である^{14), 15)}。パウダースラグの削り込み、巻き込みは、パウダースラグの粘度と溶鋼のメニスカス流速に依存しており、その対策にはパウダースラグの高粘度化が有効である^{4), 14), 15)}。ただし、高粘度化すると消費量が低減し、潤滑不良による拘束性ブレイクアウトの危険性が高まる。そこで、高粘度化しても消費量を確保するため、リチウムの添加によって流動性を高める方法が効果的である⁴⁾。Fig. 3に示すよう

and prevents sufficient formation of steel shell thickness during high speed casting.

For reducing heat removal and maintaining sufficient thickness of solidified steel shell, we developed an ultra high basicity mold powder “REVIX”¹³⁾. The REVIX has a high crystallization speed property that can reduce heat removal at the meniscus, yet still make sufficient thickness of steel shell further down in the mold. The REVIX can increase crystallization speed by utilizing higher basicity than conventional mold powder. Fig. 2 shows the slag film image of the REVIX and conventional powder. The REVIX provides thicker crystal layer at the top part of the mold by the efforts of quick crystallization properties. This can reduce heat removal at the top part of the mold where cracking starts and prevent it. On the other hand, for sufficient thickness of the solidified steel shell, the REVIX is designed to have a low viscosity for filling the air gap at the bottom part of the mold, and low crystallization temperature which can provide thinner crystal layer and higher heat removal at the bottom part of the mold. These properties will provide sufficient thickness and strength of the solidified steel shell for high speed casting.

The REVIX achieves high speed casting for medium and peritectic carbon steel with stable casting operation and no incidence of surface cracking.

4. High Viscosity Mold Powder

For low and ultra low carbon steel grade which requires high quality, it is important to prevent surface defects due to powder slag entrapment into the molten steel^{14), 15)}. Powder slag entrapment is associated with the slag

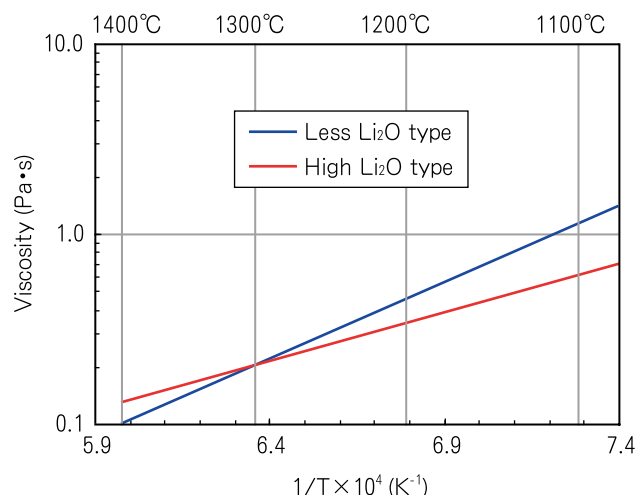


Fig. 3 Temperature dependence of viscosity of powder slag.

に、リチウム添加によって無添加の場合と比較して粘度の温度依存性が低下し、巻き込みが問題となる高温域では比較的高粘度でも、モールドと凝固シェル間へ流入する低温域では比較的低粘度となり、目標とする消費量を確保できる。これらの効果によって、高粘度パウダーでパウダースラグの巻き込みによるパウダー性欠陥を防止しつつ、適正な消費量を確保できるパウダーを開発し、適用中である。

5. 発熱型パウダー

ノロカミ、ブローホールに代表される鋳片表面欠陥は溶鋼中の脱酸生成物、Ar等の吹き込みガスや巻き込まれたパウダースラグ等がモールド内で浮上する際、メニスカス部の凝固シェル先端が爪状に形成された不健全な初期凝固シェルに捕捉された結果として生ずると考えられている^{14), 16), 17)}。

爪状の初期凝固シェルの形成は、メニスカス部の温度低下に起因すると考えられ、防止するためには、モールド内溶鋼流動の制御によるメニスカス部への熱供給と、モールドパウダーの保温性の向上による放熱抑制が重要であり、種々の対策が検討されている。特にモールドパウダーについて

viscosity and the velocity of molten steel flow at the meniscus. It is effective to increase powder slag viscosity in order to prevent powder slag entrapment^{4), 14), 15)}. However, increasing slag viscosity decreases powder consumption and increases the risk of sticker type breakout. For maintaining appropriate powder consumption, it is effective to increase slag fluidity by using Li₂O while keeping the slag viscosity high⁴⁾. As shown in Fig. 3, the addition of Li₂O reduces the slag viscosity's dependence on temperature. As a result, a high viscosity mold powder containing high Li₂O will prevent slag entrapment at the meniscus temperatures, yet still provide appropriate powder consumption due to relatively low viscosity between the solidified steel shell and the mold wall at lower temperatures lower in the mold. Through the use of Li₂O addition, we developed high viscosity mold powder which can prevent powder entrapment and maintain sufficient consumption for stable operation.

5. Exothermic Mold Powder

Inclusion and pinhole defects on the steel surface are caused by deoxidation products, such as alumina, powder slag, and gas bubbles (such as argon) that float to the surface and are trapped under excess shell that has formed at the meniscus (called hook)^{14), 16), 17)}.

The cause of hook formation is insufficient temperature at the meniscus. Therefore, it is important to maintain sufficient temperature at the meniscus in order to prevent hook formation. Maintaining sufficient temperature at the meniscus can be achieved by controlling the molten steel flow with SEN design and improving the insulation properties of mold powder

は、メニスカスへの熱供給源としての機能を持たせるとの考えから、発熱型パウダーが使用されている^{4), 15), 17)-19)}。

当社では発熱材として金属を用い、酸化剤との反応により発熱反応が速やかに且つ安定して得られ、未反応物を残さない特徴を有する。

発熱型パウダーには、鑄造開始時のみに使用されるフロント用と、定常時に使用される本体用がある。発熱型フロントパウダーは、金属が10%以上添加され、Fig. 4に示すように短時間で強力に発熱し、速やかに熔融する。その効果として、①鑄造開始時に速やかに熔融して熔融スラグ層を形成しモールドと凝固シェルを潤滑させる、②発熱によりディッケルの防止、介在物、ブローホールの低減、③短時間で熔融スラグ層を形成することおよびカーボン含有量が少ないことにより溶鋼への浸炭が激減する、④中炭素鋼用には本体用に近い高塩基度組成とすることにより鑄片縦割れを抑制する、などがあげられる。

本体用発熱型パウダーの金属添加量はフロントパウダーよりも少ない。極低炭素鋼用などで金属添加による保温性向上によって鑄片品質向上に効

in order to prevent heat loss at the meniscus. Exothermic mold powder can be used for adding heat to the meniscus^{4), 15), 17)-19)}.

Our exothermic powder uses metal and oxidant for the exothermic reaction. The exothermic reaction of our mold powder quickly occurs and provides steady heat without leaving unreacted materials.

There are two types of exothermic mold powders: starter powder for casting start, and running powder.

Exothermic starter powder contains over 10% metal addition. As shown in Fig. 4, an exothermic starter powder quickly provides high heat and melts fast.

The effects of exothermic starter powder are shown as follows:

- ① High melting speed and formation of sufficient slag layer for lubrication between mold and solidified shell while start casting.
- ② Prevention of floaters on the surface of the molten steel, inclusions and pinhole defects
- ③ Reducing carbon pickup by forming sufficient slag layer and reducing carbon content of mold powder.
- ④ For medium and peritectic carbon steel, it can be designed to high basicity, which is similar to running powder, in order to prevent surface cracking.

Amount of metal in exothermic running powder is less than that in starter powder. Exothermic running powder provides improved steel quality by utilizing exothermicity on ultra low carbon steel grades and so on.

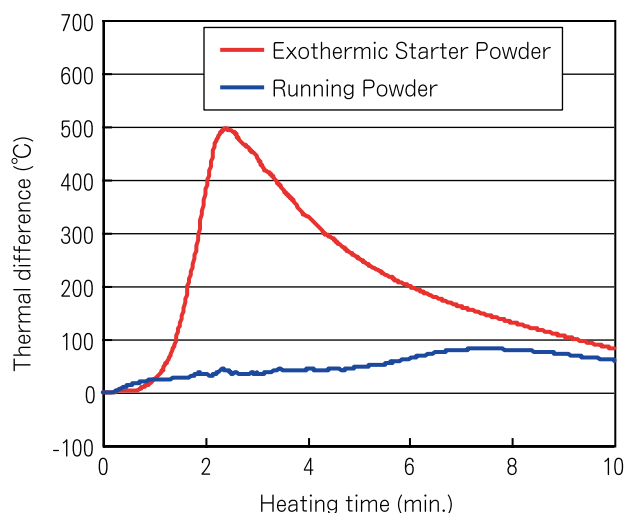


Fig. 4 Thermal difference of exothermic starter powder at 1000°C.

果が得られている。

6. ノンカーボンパウダー

極低炭素鋼での課題の一つとして、モールドパウダーから溶鋼への浸炭がある¹⁵⁾。また、琺瑯用などの高酸素鋼では、モールドパウダー中のカーボンと溶鋼中酸素との反応によるCOガス生成による鑄片ブローホール欠陥の問題がある。

溶鋼への浸炭を抑制するためには、モールドパウダー中のカーボン量の低減や、溶鋼とカーボンを含んだ未溶融パウダーの直接接触を防止するために十分な溶融スラグ層厚みの確保が有効である⁴⁾。モールドパウダー中のカーボンには、炭酸塩からのカーボンと、カーボンブラックや黒鉛などのフリーカーボンが存在する。この内、フリーカーボンがカーボンピックアップの主な原因となると考えられる。モールドパウダーにおけるこれらフリーカーボンの役割として、焼結の抑制や溶融速度の制御、加熱時の酸化反応に伴う発熱により溶鋼の保温性向上のはたらきもある。浸炭を防止するため、フリーカーボン添加量を少なくすると、溶鋼表面の保温性が悪化する。保温性が低いモールドパウダーを使用すると、極低炭素鋼では特に、メニスカス部の凝固シェル先端が発達して不健全な爪状の凝固組織を形成し、溶鋼中から浮上してきた脱酸生成物等や気泡が爪状の凝固組織に捕捉され、介在物欠陥やピンホール欠陥が増加する問題がある。

そこで、フリーカーボンが無添加とする代わりに金属を添加して発熱させることにより、保温性を損なうことなく、溶融速度を制御可能としたノンカーボンパウダーを開発した。本開発のノンカーボンパウダーの適用により、極低炭素鋼では溶鋼への浸炭が大幅に低減されるとともに、介在物欠陥やピンホール欠陥を低減することができた¹⁷⁾。

6. Carbon Free Mold Powder

Carbon pick up from mold powder is one of the major issues when casting ultra low carbon steel grades¹⁵⁾. Blow hole is also an issue on high oxygen steel such as enameled steel. CO gas generated by the reaction between oxygen in the steel and carbon results in blow holes.

For preventing carbon pickup, it is effective to decrease the carbon in mold powder and to maintain sufficient thickness of slag layer. This will prevent contact between the molten steel and the unmelted mold powder⁴⁾. There are two types of carbon in mold powder: carbonate, and free carbon (such as carbon black and graphite). Free carbon is considered main cause of carbon pickup. The roles of free carbon are: preventing sintering, controlling melting speed, and providing heat by oxidation to the surface of molten steel. However, decreasing free carbon from the mold powder in order to prevent carbon pickup makes insulation properties worse. Using a mold powder with poor insulation properties, especially on ultra low carbon steel casting, forms excess steel shell (hook) at the meniscus. The hook traps floating deoxidation products and gas bubbles from the molten steel that become inclusion and pinhole defects.

We developed an exothermic carbon free mold powder. By adding metal to mold powder, this powder can keep insulation properties and control melting speed without using free carbon. Our carbon free mold powder can significantly decrease carbon pickup on ultra low carbon steel as well as improving inclusion and pinhole defects¹⁷⁾.

7. 超高粘度パウダー PRIOS

一般的なモールドパウダーの粘度は $0.05 \sim 1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲内にあるが、ブルーム、ビームブランク、ビレット用に粘度が $1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の超高粘度パウダー PRIOSシリーズを開発し、高い効果をあげている。

粘度を $1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上と超高粘度とするために、 CaO/SiO_2 を 0.8 以下の低 CaO/SiO_2 組成とすることで、結晶化が起こりにくく、モールドと凝固シェル間のスラグフィルムはガラス質となる。超高粘度のガラス質のスラグフィルムは破断されにくいので、スラグ流入量（パウダー消費量）が非常に少なくても、焼き付きが発生しない。粘度と消費量の関係をFig. 5に示すが、超高粘度であるPRIOSの消費量は少なく、粘度が一般的な低粘度パウダーの 10 倍であれば、消費量は約半減するものの、拘束性ブレイクアウトの発生はない。

粘度の異なる液体を、モールドを想定してオシレーション振動させたアクリルと、凝固シェルを想定したSUSブロックの隙間に流入させたときの流入状況をFig. 6に示す。粘度が高い液体は均

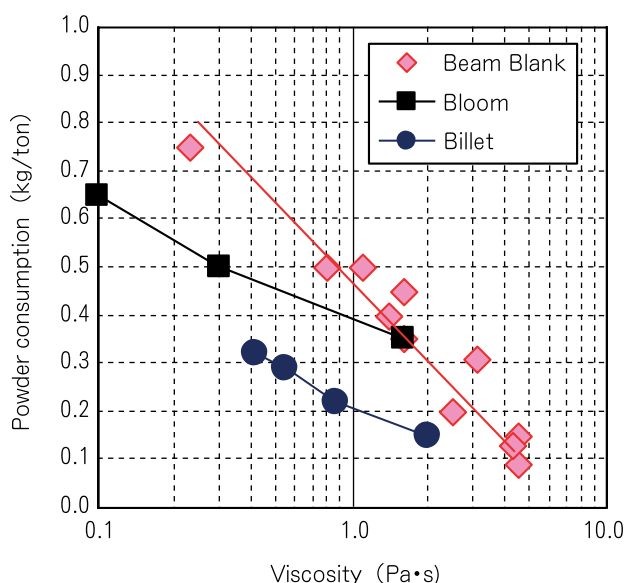


Fig. 5 Powder Consumption.

7. Ultra High Viscosity Mold Powder “PRIOS”

For bloom, billet and beam blank casters, we developed an ultra high viscosity mold powder “PRIOS”. The PRIOS has a viscosity of greater than $1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, compared to conventional mold powder which has a viscosity in the range of 0.05 and $1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

For ultra high viscosity $\geq 1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, CaO/SiO_2 is designed to have a low basicity ≤ 0.8 . This basicity usually does not crystallize and provides a glassy slag film between the mold wall and steel shell. Since the ultra high viscosity glassy slag can not break easily, PRIOS does not produce sticking even though the amount of slag flow and powder consumption is much less than conventional mold powder. Fig. 5 shows powder consumption. The powder consumption of PRIOS, which has ten times higher viscosity than conventional mold powder, is reduced by approximately half. However, sticker type breakout does not occur.

Fig. 6 shows condition of different viscosity of liquid between acrylic mold (simulated caster mold), and stainless steel block (simulated steel shell). PRIOS is a high heat removal mold powder due to its completely glassy slag film. However, for ultra high viscosity properties, it can reduce cracking by uniform heat transfer due to uniform slag flow. The steel surface cast with PRIOS has good quality. Oscillation marks are shallow and uniform, without cracks.

Fig. 7 shows appearance of immersion nozzles after casting with PRIOS. PRIOS has lower erosion rate than conventional mold powders. The amount of fluorine and alkaline components

一流入することから、超高粘度パウダー PRIOS はフィルム中に結晶が生成せずにメニスカスで強冷却であっても鑄片割れを抑制できると考えられる。PRIOSを使用して得られた鑄片は、オシレーションマークが浅く均一等間隔に形成され、鑄片表面割れがなく、非常に良好である。

超高粘度パウダー PRIOSを使用したときの使用後ノズルの写真をFig. 7に示す。PRIOSは超高粘度であることと、ノズル溶損を促進するフッ素やアルカリ成分が少ないことから、一般的な低粘度パウダーよりも溶損速度が小さい。

各所で超高粘度パウダー PRIOSが適用され、鑄片品質の向上と、操業安定性の向上に大きな効果をあげている²⁰⁾。

8. ノンフッ素パウダー

一般的なモールドパウダーには粘度、結晶化温度の調整等のためフッ素が添加され、極めて重要な役割を担っている。しかし、フッ素は浸漬ノズルのパウダーライン部のノズル溶損を助長させる欠点がある^{21), 22)}。また、モールドと凝固シェル間に流れ込んだパウダースラグがモールドを出て二次冷却水と接触すると、冷却水中にフッ素が溶出し、連鑄機腐食や排水中のフッ素濃度上昇の原因となる。パウダー中のフッ素は少ない方が好ましく、ノンフッ素パウダーの要望もある。

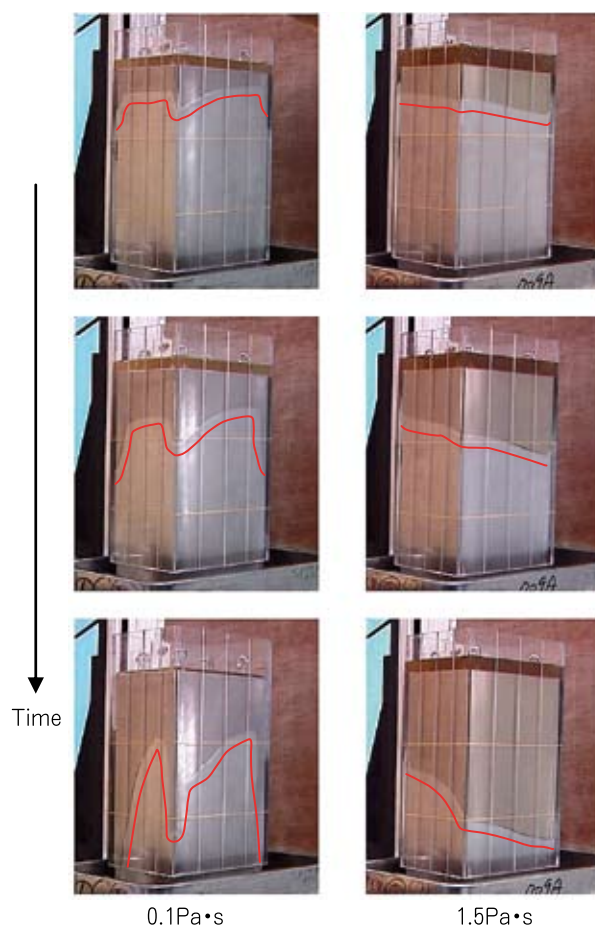


Fig. 6 Slag flow test.
Acrylic mold size : 100×150mm
Oscillation condition : 8mm×85cpm

(which accelerate nozzle erosion) is lower than that of conventional mold powder. PRIOS has been and continues to be used on many casters with great steel quality and stable operation²⁰⁾.



Fig. 7 Appearance of SEN after casting.

フッ素を無添加とするために、粘度の調整に関しては、フッ素の代わりに、例えば、 Na_2O 、 Li_2O 等の成分を添加することで調整が可能である。しかし、フッ素がないと、一般的なモールドパウダーに生成する結晶鉱物であり、フッ素含有結晶であるカスピダイン（化学式： $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ ）が晶出しないために、抜熱制御が困難であり、特に中炭素鋼の鑄片割れ抑制が困難となる。

しかし、超高粘度パウダー PRIOSは結晶化フィルムによる緩冷却特性ではなく、超高粘度特性によって鑄片割れを抑制するものであり、カスピダインが生成しなくとも鑄片割れの抑制が可能である。よって、ブルーム、ビームブランク等小サイズモールド用に適用されるPRIOSについてはノンフッ素パウダーを開発し、各所で常用中である²³⁾。

スラブ用については、低炭・極低炭素鋼は鑄片割れ感受性が小さいので中炭素鋼ほどの緩冷却特性が必要とされないため、カスピダインを生成させて抜熱を低減させる必要が無く、ノンフッ素化の実施の可能性がある。

ノンフッ素パウダーを適用することにより、将来、規制が予想されるフッ素排出基準値をクリアできるだけでなく、浸漬ノズルの耐用性が向上し、連鑄機腐食が抑制できるなど製鋼コストの大幅削減に貢献できる。

9. 高アルミ鋼用パウダー

高Al電磁鋼、窒化鋼や高Al亜包晶鋼など高Al鋼の鑄造においては、操業トラブルの発生頻度が多く、多連鑄化が困難であり、安定した操業の確保と生産性の向上が大きな課題である^{24)~27)}。

高Al鋼の鑄造においては、溶鋼中のAlとモールドパウダー中の SiO_2 の反応により、パウダースラグ成分は大幅な Al_2O_3 増加と SiO_2 の減少にともなう CaO/SiO_2 上昇が起こり、パウダースラグ特性が

8. Fluorine Free Mold Powder

In general, fluorine is added to mold powder for crucial roles that include controlling viscosity, crystallization temperature and so on. However, fluorine has negative effects of nozzle erosion^{21), 22)}. Fluorine in powder slag is absorbed into the water in the secondly cooling area. This results in machine corrosion and raising the concentration of fluorine in the drain water. Therefore, the reduction or elimination of fluorine in mold powder is desired.

For fluorine free mold powder, it is possible to control viscosity of mold powder with other components such as Na_2O , Li_2O and so on. However fluorine free mold powder can not form Cuspidine crystal ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$), which most of mold powder form. Cuspidine crystal is used for heat removal control. Therefore fluorine free mold powder is difficult to control heat removal and prevent cracking, especially on medium and peritectic carbon steel.

We have fluorine free PRIOS for small size molds, such as bloom and beam blank. This powder can prevent cracking with the properties of ultra high viscosity instead of reducing heat removal with the Cuspidine crystal, and is used on many casters²³⁾.

Fluorine free mold powder for low and ultra low carbon steel on slab caster is available. Due to low crack sensitivity, low and ultra low carbon steel does not required lower heat removal in the mold: therefore, Cuspidine is not needed to lower heat removal.

The use of fluorine free mold powder can solve the fluorine emission regulation which is expected in the future as well as reduce

大きく変化する。そのため、著しいスラグベアの生成、パウダー消費量の減少、溶融スラグ層厚みの増大、モールド銅板温度変動の増大、ブレークアウトの発生などの操業異常を起こす。

前述のように、通常のモールドパウダーから生成する結晶鉱物はカスピダインであるが、パウダースラグ中に著しく Al_2O_3 が増加するとゲーレンナイト（化学式： $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ）が生成しやすくなる。ゲーレンナイトはカスピダインと比較して高融点鉱物であり、スラグベアの成長やモールド銅板温度変動の原因となるため好ましくない。

鑄片割れ感受性が高くない高Al電磁鋼と窒化鋼は、モールド内抜熱を高めることが可能なため、著しい Al_2O_3 増加と CaO/SiO_2 上昇が起こっても結晶化特性が強くなりすぎないように、あらかじめ CaO/SiO_2 を低く設定し、リチウムを活用したパウダーを設計することにより安定した鑄造が可能となり、鑄造中にスラグを汲み出すこともなく、多連鑄化が可能となった^{24), 28)}。

一方、高Al亜包晶鋼は鑄片割れ感受性が高いため、大幅な Al_2O_3 増加と CaO/SiO_2 上昇を起こしてもスラグフィルム中に適度に結晶生成させ、モールド内抜熱を緩冷却化する必要がある。しかし、過度に結晶化温度が高いとモールド銅板温度変動や潤滑不良による拘束性ブレークアウトの危険性が増大するため、特に鑄造が難しい鋼種である²⁷⁾。高Al亜包晶鋼用パウダーについても、リチウムを活用することによって、適度に結晶生成させて抜熱を制御し、鑄片割れを抑制しつつ安定鑄造することが可能となった。

10. 低発塵性粉末パウダー（GEMINIパウダー）、白色粉末パウダー（ホワイトパウダー）

粉末状モールドパウダーは顆粒状モールドパウダーと比較して、溶鋼表面の保温性に優れるため、鋼の品質向上に有利であるものの、発塵が多

operation costs with longer nozzle life, less machine corrosion, water treatment, and so on.

9. Mold Powder for High Al Steel

Stable casting operation and improving productivity are strongly required for the casting of high Al steel, such as high Al electric steel, nitride steel and high Al peritectic steel, since multiple heats casting is difficult due to numerous operational troubles^{24)~27)}.

The characteristics of the mold powder is considerably changed during casting due to a large increase in the amount of Al_2O_3 and CaO/SiO_2 . This is the result of the reaction of Al in the molten steel and SiO_2 in powder slag during high Al steel casting. This results in producing a large amount of rope, reducing mold powder consumption, an increasing powder slag layer thickness, fluctuation of thermocouple temperatures in the mold, and breakouts.

As mentioned above, Cuspidine is usually formed from mold powder. However Gehlenite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) crystals tend to be formed if a large amount of Al_2O_3 is picked up in the powder slag. Gehlenite causes roping and fluctuation of thermocouple temperatures in the mold, since Gehlenite is a high melting point crystal compared with Cuspidine.

Due to low crack sensitivity, high Al electric steel and nitride steel do not require low heat removal in the mold. Mold powders for high Al electric steel and nitride steel are designed to have low CaO/SiO_2 and an addition of lithium material in order to avoid increasing crystallization due to increasing Al_2O_3 and CaO/SiO_2 in powder slag. As a result, these mold powders can provide stable casting operation and achieve

く黒色であるため汚れが落ちにくく作業環境を悪化させる問題がある。そこで、粉末の優位点である保温性を損なうことなく、粉末でありながら発塵が少ないパウダー（GEMINIパウダー）²⁹⁾や、色調が白色～灰色の白色粉末パウダー（ホワイトパウダー）³⁰⁾を開発した。

GEMINIパウダーは、原料粒子をお互いに離れにくくすることによって、モールド内投入時や、溶鋼中からのアルゴンガス浮上によっても発塵が起りにくい特徴がある。通常の粉末タイプとGEMINIタイプのモールドパウダーを落下させたときの発塵状況をFig. 8に示す。GEMINIタイプの発塵量は、粉末タイプに比べて大幅に低減した。実機使用においても、GEMINIパウダーは使用条件により異なるが、粉末タイプに比べ、飛散、集塵ロスの減少により、消費量が6～30%減少し、低発塵化効果が認められ、各所で適用されている。

従来のモールドパウダーの色調が黒色であるのは熔融速度制御、焼結防止のためにカーボンブラックが添加されているためである。ホワイトパウダーはカーボンブラック無添加でも焼結を防止し、熔融速度を制御できる手法を開発し、カーボンブラック無添加とすることで、粉末パウダーの色調を白色～灰色とすることに成功し、実用化した。ホワイトパウダーの高周波誘導炉での熔融試験結果をFig. 9に示す。ホワイトパウダーは熔融過程において焼結が起らずスムーズに熔融し、熔融速度も従来の黒色パウダーと同一に制御可能である。実機鑄造においても、ホワイトパウダーは各所で問題なく使用されており、作業環境改善に大きな効果を発揮している。

低発塵性粉末パウダー（GEMINIパウダー）と白色粉末パウダー（ホワイトパウダー）は粉末の優位点である保温性を維持したまま、作業環境の改善が可能であり、全ての用途の粉末パウダーについて設計可能である。また、GEMINIパウダー

multiple heats casting^{24), 28)}。

On the other hand, the high crack sensitivity of high Al peritectic steel requires low heat removal in the mold, and the use of crystal formation in the powder slag film. It is important to design mold powder which has appropriate crystallization of slag film with increases in Al_2O_3 and CaO/SiO_2 . High Al peritectic steel is one of the most difficult steel grades since higher crystallization film will form due to a big slag chemistry change. This will result in the fluctuation of thermocouple temperatures in the mold, insufficient lubrication, and increasing the risk of sticker type breakout²⁷⁾. The use of Li_2O material can control appropriate crystallization of the slag film and provide stable casting operation without cracking.

10. Dustless Fine Mold Powder “GEMINI” and White Color Mold Powder “WHITE POWDER”

Fine mold powder has advantages in insulation properties and steel quality. However it has environmental issues when casting operation due to dust and black stains on hands and clothes. We developed “GEMINI” fine mold powder²⁹⁾ which creates less dust than conventional fine powder, and white or gray colored fine mold powder “WHITE POWDER”³⁰⁾。

Using technology that can adhere the very small particles, the GEMINI reduces dust while mold powder is added to the mold, and also reduces the dust created while casting with argon gas. Fig. 8 shows the results of dust test for the GEMINI and conventional powder. Dust ratio of the GEMINI is greatly lower than that of fine mold powder. In actual casting, the

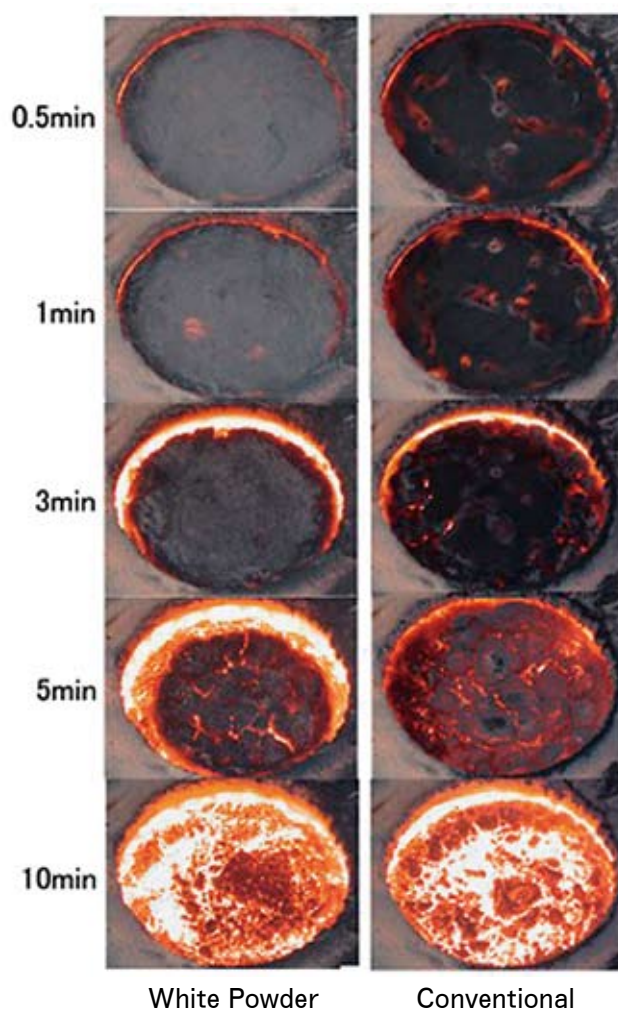


GEMINI



Conventional

Fig. 8 Comparison of Dust.



White Powder

Conventional

Fig. 9 Comparison of melting property.

consumption rate of the GEMINI decreased by 6~30% due to the reduction of dust loss. The GEMINI has been and is currently being used many casters.

Carbon black, which is used for maintaining melting speed control and preventing rope, is a source of the blackness of conventional powder. We developed "WHITE POWDER" which can control melting speed and prevent rope without carbon black. For this technology, we can make a fine powder with a white or gray color. Fig. 9 shows the results of a melting properties test of the WHITE POWDER in a high frequency induction furnace. The WHITE POWDER has same melting properties and is able to control the melting speed as well as a conventional powder. The WHITE POWDER has been used on many casters resulting in an improved working environment.

The GEMINI and WHITE POWDER improve working environment with good quality results since they are fine mold powders and have the same insulation properties as the conventional

とホワイトパウダーを組み合わせることも可能である。

11. 結言

当社の特徴あるモールドパウダーについて、開発背景や実用化例についてまとめた。連続鑄造技術は常に進歩を続け、鋼の高品質化ニーズは無限である。モールドパウダーについても、連続鑄造技術の進歩に追従し、鋼の高品質化ニーズに応えるべく、さらに高機能な製品開発を今後も行っていく。

fine powders. We are also able to combine the GEMINI and WHITE POWDER technologies in any mold powder application.

11. Conclusion

Our wide variety of mold powder products and technologies were described in this report. The demand of high steel quality is increasing with continuous improvement of casting technologies. We are continuing to develop high quality and high functional mold powder products to meet demand of casters.

References

- 1) A. Shirayama et al. : Nippon Kokan Report, 120, 1 (1988)
- 2) S. Nanbu et al. : CAMP-ISIJ, 15, 167 (2002)
- 3) S. Lee et al. : 6th European Conference on Continuous Casting, (2008)
- 4) K. Ichikawa et al. : Shinagawa Technical Report, 37, 61 (1994)
- 5) T. Omoto : Shinagawa Technical Report, 49, 65 (2006)
- 6) Y. Yoon et al. : ISIJ Int., 42, 1103 (2002)
- 7) T. Kato et al. : CAMP-ISIJ, 17, 853 (2004)
- 8) T. Matsumiya et al. : Tetsu-to-Hagane, 68, 1782 (1982)
- 9) Y. Sugitani et al. : Tetsu-to-Hagane, 65, 1702, (1979)
- 10) H. Yasunaka et al. : Tetsu-to-Hagane, 81, 894 (1995)
- 11) M. Hanao et al. : CAMP-ISIJ, 14, 21 (2001)
- 12) K. Ichikawa et al. : Shinagawa Technical Report, 32, (1989)
- 13) T. Omoto et al. : Shinagawa technical Report, 49, 73 (2006)
- 14) H. Kimura : Shinnittetsu Giho No.351, 59 (1994)
- 15) K. Kariya et al. : CAMP-ISIJ, 7, 281 (1994)
- 16) H. Yasunaka et. al : Tetsu-to-Hagane, 81, 529 (1995)
- 17) T. Takaoka et al. : CAMP-ISIJ, 9, 841 (1996)
- 18) K. Ichikawa et al. : Shinagawa Technical Report, 34, 127 (1991)
- 19) Y. Iwamoto et al. : Shinagawa Technical Report, 53, 81 (2010)
- 20) Y. Ohba et al. : Tetsu-to-Hagane, 92, 439 (2006)
- 21) K. Ichikawa et al. : Shinagawa Technical Report, 36, 109 (1993)
- 22) T. Ikemoto et al. : CAMP-ISIJ, 10, 178 (1997)
- 23) A. Morita et al. : Shinagawa Technical Report, 44, 21 (2001)
- 24) S. Takada et al. : CAMP-ISIJ, 18, 112 (2005)
- 25) Y. Ohba et al. : CAMP-ISIJ, 19, 161 (2006)
- 26) C. Dexiang et al. : CAMP-ISIJ, 22, 122 (2007)
- 27) T. Miyake et al. : CAMP-ISIJ, 23, 905 (2010)
- 28) T. Omoto et al. : Shinagawa Technical Report, 50, 57 (2007)
- 29) A. Morita et al. : Shinagawa Technical Report, 43, 67 (2000)
- 30) T. Omoto et al. : Shinagawa Technical Report, 48, 85 (2005)