

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

Performance of Three to Five Poise Mold Powders with an Exothermic Addition

Dan LARSON

Takayuki SUZUKI

Asish K SINHA

Elizabeth BORGES

品川技報

Performance of Three to Five Poise Mold Powders with an Exothermic Addition

Dan LARSON^{*1} Takayuki SUZUKI^{*2} Asish K SINHA^{*3} Elizabeth BORGES^{*4}

Key words: Mold powders, Viscosity, Mold, Steel quality

INTRODUCTION

As part of a continuous improvement policy, United States Steel Corporation (U. S. Steel) decided to test some higher viscosity mold powders recommended by Shinagawa Advanced Materials Americas, Inc. (SAM Americas). Two types of steel were the focus for the quality improvement:

- (a) Ultra Low Carbon (ULC) IF Critical Exposed Material - used for outside painted automotive surfaces (IF)
- (b) Drawn & Ironed single reduced tin plate manufactured according to ASTM A624 (D&I)

Steel grades, such as critical exposed sheet steel for automotive exterior painted surfaces and drawn and ironed for two piece steel cans, require minimal finished coil inclusion levels. A 3 poise at 1300°C high viscosity mold powder was tested on the IF steel grades as well as other ULC grades. A 5 poise mold powder was tested on the D&I steel grades, other low carbon grades, and steel grades with a carbon content above the peritectic range. The 3 poise mold powder was tested on 2 single strand straight mold casters (1st and 2nd) and on a straight mold twin caster. The 5 poise mold powder has been tested on an additional single strand straight mold caster (4th) and on a 2 strand curved mold caster. Both new mold powders exhibited enough quality improvement that they are now the standard mold powders for many grades on the 1st, 2nd, and twin casters. The quality improvements were realized over a variety of casting configurations and mold widths.

BACKGROUND

As part of the United States Steel Corporation Gary Works' sliver continuous improvement team, internal and external steelmaking diversion samples were collected from within the plant, outside processers, and customers. Analysis on over 180 samples showed that 58% of defects were related to mold powder entrapment. U. S. Steel's Research Department was contacted for possible improvement recommendations. An interplant comparison showed that Gary Works ran the lowest viscosity mold powders in the corporation. Flux vendors who supply Gary Works were contacted for powder recommendations with increased viscosities. Trial comparisons of current powders versus the recommended SAM Americas

^{*1} Technical Manager, SAM Americas Inc.

^{*2} Team Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center, Shinagawa Refractories Co., Ltd.

^{*3} Area Manager, Gary Works-Quality Assurance, United States Steel Corporation

^{*4} Research Specialist, Research and Technology Center, United States Steel Corporation

higher viscosity powders showed improvement in diversions in downstream processing units and at customer facilities. Similar trials were subsequently conducted with these high viscosity powders at other U. S. Steel plants. This report describes some of the findings from the mold flux plant trials.

DISCUSSION

ASTM Mold Powder Committee Results

Historically, different mold powder suppliers and users have run a variety of compositional and melting tests to characterize mold powders. An ASTM Mold Powder committee was formed to evaluate these tests. To become an ASTM standard test, reliable, reproducible results must be achievable in different laboratories. The mold powder committee approved only two tests: ASTM C 1276 – (Standard Test for Measuring the Viscosity of Mold Powders Above Their Melting Point Using a Rotational Viscometer) and ASTM C 1444 – (Standard Test Method for Measuring the Angle of Repose of Free-Flowing Mold Powders). Both of these tests have since been withdrawn. The viscosity test was for determining the molten slag viscosity at specific temperatures. Other ASTM tests for molten glasses determine the temperature at which a given viscosity occurs. The mold powder committee found that all of the other tests did not give reproducible results from lab to lab. Some of the tests were not sufficiently reproducible within individual labs.

Especially problematic are any tests that don't involve some prior thermal treatment of the mold powder. Mold powders may consist of more than a dozen different raw materials of widely varying particle size distributions and bulk densities. This makes achieving a consistent pressed sample difficult whether using light pressure or extreme pressure when preparing the sample. Determining the chemical composition of mold powders by ICP or X-ray analysis of a pressed sample has not been nearly as accurate as using a melted sample.

Another ASTM committee on other metallurgical materials approved the ASTM E2050 (Standard Test Method for Determination of Total Carbon in Mold Powders by Combustion-Infrared Absorption Method). This test is still being used.

Viscosity

The 3 and 5 poise stated viscosity is the aim viscosity at 1300°C for the aim chemistry. There is, of course, some variation due to variation in the raw materials used. All of the testing that is reported here as resulting from the 5 poise mold powder was not from testing mold powder that was exactly 5 poise. The 3 and 5 poise value was determined by a viscosity testing setup that gives values in agreement with ASTM C1276. They were also calculated through an empirically derived equation. The 5 poise mold powder viscosity was measured at other facilities. Unfortunately, different production lots were measured at the different locations besides the differences in the measuring equipment. The measured results ranged from 3 to 6 poise at 1300°C. The calculated viscosity based on the measured

chemistry of different production lots typically results in a narrower viscosity range. The mold powders selected for testing have a higher viscosity at 1300°C than the standard mold powders. They also have a higher viscosity at the molten steel casting temperatures. The new mold powders have less tendency to crystallize and undergo a less dramatic increase in viscosity at the lower temperatures that are present in the flux film between the steel shell and the mold. Therefore, the new mold powders actually have lower viscosities at these lower temperatures.¹ The higher molten flux pool viscosity at the molten steel casting temperature makes it more difficult to entrain bits of the molten flux pool by the surface activity of the molten steel.

Exothermic Addition

The 5 poise mold powder raw materials include a moderate amount of raw material that undergoes an exothermic reaction prior to melting.² The reaction contributes about 75 calories per gram of mold powder to the temperature of the upper part of the mold. This is in addition to the contribution from the burning of the free carbon. This exothermic reaction initiates at about 560 °C and proceeds in a steady, sustained manner. Exothermic starter powders contain much higher levels of exothermic material and their reaction is designed to be quick and intense as compared with a running mold powder like the 5 poise powder. The new mold powders were formulated to minimize endothermic reactions.

Practice

For the trials, no starter mold powders were required. Sometimes, a standard mold powder was used at the start of a casting sequence and then a switch to the new mold powder was done. Automatic mold powder feeders were used for most of the testing. In a few cases, mold powder granules from the 22 pound bags were manually pushed into the mold. The manual addition facilitated consumption measurements. The mold powder coverage goal was to have a minimum coverage of about 40 mm depth including the molten flux pool and the un-melted granules. Maximum coverage was recommended to be about 75 mm. The agglomeration process produces a wider range of granule size and shape than other granulation methods. This results in more efficient packing of the granules. As a result, with the same depth of coverage, there is more mass of mold powder in the mold with the agglomerated granules. At the end of casting, allowing the mold powder coverage to burn down was started earlier than with the standard mold powders. Not only do the new mold powders have more mass in the mold to be consumed, their consumption rate is slower. Therefore, more time is needed for their coverage to be depleted.

Meniscus Area Temperature

In order to achieve optimum flotation of non-metallic inclusions and gas bubbles out of the molten steel, the molten steel temperature in the upper part of the mold needs to be maintained at a high enough temperature so that the molten steel viscosity is low enough to allow the inclusions to rise and be absorbed by the molten flux pool. ULC steel grades tend to have higher molten steel viscosities. Titanium additions can increase the molten

steel viscosity further. The shorter freezing range of ULC grades is another factor that can restrict the flotation of inclusions.

Figure 1 below depicts the directions of heat flow within and out of the mold.³

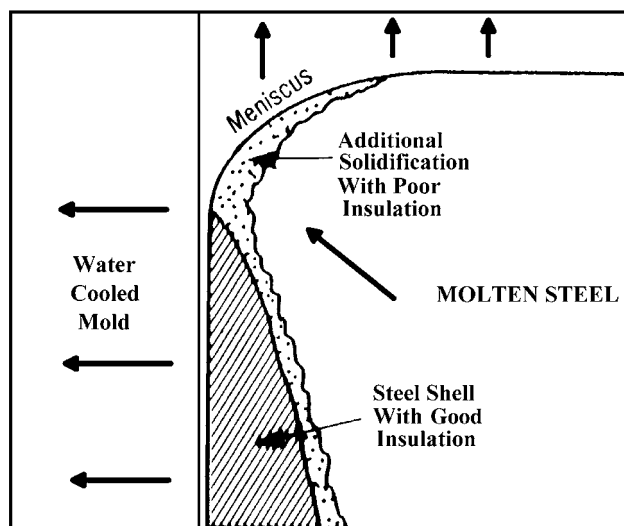


Figure 1. Effect of insulation on solidified steel shell.

The mold powder can affect the rate of heat removal by the mold through the characteristics of the flux film between the steel shell and the mold. Lower heat removal helps maintain the molten steel temperature. The mold powder can affect the rate of heat loss out of the top of the mold by its insulating characteristics. The better packing of the agglomerated granules restricts the upward convection of heat between the granules. The good insulating characteristics are only realized by maintaining sufficient mold powder coverage. If the molten steel temperature drops sufficiently in the meniscus area, additional solidification at the top of the desired steel shell can form an extended surface that can entrap inclusions and gas bubbles before they reach the molten slag pool. This extended surface can also lead to deeper oscillation marks on the cast surface of the steel and a more extensive “hook” solidification structure.

Flux Pool Depth

The higher viscosity mold powders have a comparatively slower melting rate. With their lower consumption rate, faster melting rates would result in excessive molten flux pool depths and very little depth to the unmelted, insulating coverage. During the 3 and 5 poise testing, molten flux pool depths were measured at multiple points in the mold. The 2 wire method was used with a steel and an aluminum wire. The molten flux pool depths consistently averaged 9–11 mm for both mold powders. Figure 2 shows a typical molten flux pool depth frequency distribution.

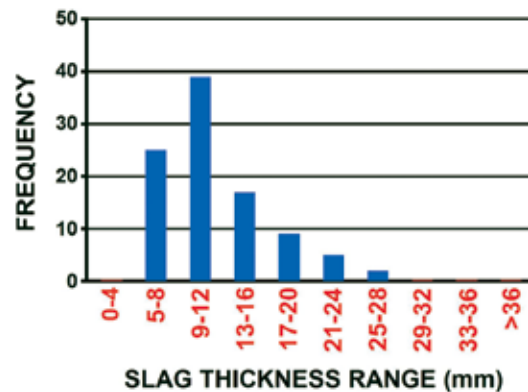


Figure 2. Typical melt pool depth frequency distribution.

The data is from a single strand caster using the 5 poise mold powder for an entire tundish. The conclusion is that the molten flux pool depth was sufficient for providing mold to steel shell lubrication, and the molten flux pool depth was low enough such that a large portion of the mold powder coverage was composed of insulating unmelted powder.

Heat Removal Calculations

There are three different calculations based on the water flow amount and the increase in the mold water temperature (ΔT) that are used to determine the mold heat removal rate.⁴ BTUs per square inch per minute ($\text{BTUs}/\text{in}^2/\text{min}$) determines the rate that the mold removes heat over the mold surface. It does not consider the casting speed or the amount of time that the heat removal rate acts upon any specific surface area or volume of the steel being cast. $\text{BTUs}/\text{in}^2/\text{min}$ does normalize (negate the variation of) for mold size. $\text{BTUs}/\text{in}^2/\text{min}$ does measure what heat removal each section of the mold is incurring.

BTUs per pound ($\text{BTUs}/\#$) of cast steel normalizes the heat removal for the steel throughput (tons per minute) which is determined by the casting speed and the mold width and thickness. $\text{BTUs}/\#$ is a good measure of how much heat has been removed by the mold towards solidifying the entire mass of steel being cast. However, the time spent in the mold is not intended to result in a fully solidified mass of steel as in ingot casting. $\text{BTUs}/\#$ does not measure well what heat removal each section of the mold is incurring. $\text{BTUs}/\#$ is not the preferred measurement to compare the heat removal for molds of different sizes.

BTUs per cast surface area (BTUs/in^2) also normalizes the heat removal for both the casting speed and the mold width and thickness. BTUs/in^2 is actually BTUs per minute removed by the mold divided by the square inches per minute of cast surface area. The BTUs/in^2 calculation gives the heat removal amount for each mold surface as well as for the entire mold surface. The purpose of the time that the steel spends in the mold is to form a sufficiently thick and strong steel shell. BTUs/in^2 gives a measure of how much heat removal occurs towards building the steel shell. BTUs/in^2 is the preferred measurement to compare the heat removal for molds of different sizes and to compare the heat removal on different casters.

Data needed to calculate BTUs/in²:

1. Mold water flow rate for each mold section (gallons per minute)
2. Mold water ΔT for each mold section (°F)
3. Mold width (inches)
4. Mold thickness (inches)
5. Casting speed (inches per minute)

Procedure to calculate BTUs/in²:

1. Convert mold water flow rates from gallons per minute to pounds per minute by multiplying by 8.33 pounds per gallon.
2. Multiply the pounds per minute times the mold water ΔT for each mold section to get BTUs per minute.
3. For the broad faces, multiply the mold width times the casting speed to get the square inches of cast surface per minute. Some molds have 2 sections for each broad face so half the mold width is used.
4. For the narrow faces, multiply the mold thickness times the casting speed to get the square inches of cast surface per minute.
5. The BTUs per square inch for each mold section is obtained by dividing the BTUs per minute by the square inches of cast surface per minute. The minutes cancel out and BTUs per square inch of cast surface or just BTUs/in² remains.
6. To get the heat removal for the whole mold, add all of the BTUs/min and divide that sum by the total of all of the in²/min for all sections.

Minimum Heat Removal

Most conventional thickness slab casters have a minimum heat removal standard target. This minimum is often expressed in BTUs/# and is used for all mold widths and tundish superheat temperatures. For high tundish superheat temperatures, the casting speed is reduced. For low tundish superheat temperatures, the minimum target is not reduced even though less heat removal would be needed. This keeps the practice simpler for the strand operators.

The BTUs/# minimum level has an equivalent BTUs/in² value that varies with the mold width. For the minimum mold width and the maximum casting speed at the 2 similar casters at U. S. Steel's Gary Works, the minimum BTUs/# target converts to 25.6 BTU/in². For the maximum mold width and the maximum casting speed, the minimum BTUs/# target converts to 27.9 BTU/in². Since the goal was to operate with a low to moderate amount of heat removal, a lot of the observations during testing were directed towards maintaining a level above the minimum target.

RESULTS

Heat Removal Results

The heat removal for the two new mold powders was measured. BTUs/in² was used to

compare the heat removal results on the different casters. Since the 5 poise mold powder was used on all 5 casters, it will be used as the reference mold powder for reporting the results. The single strand, straight mold 2nd caster will be used as the reference caster. It was expected that the 3 poise mold powder would have higher heat removal than the 5 poise mold powder. For ULC and low carbon steel grades cast on the 2nd caster, this was verified as shown in Figure 3 below.

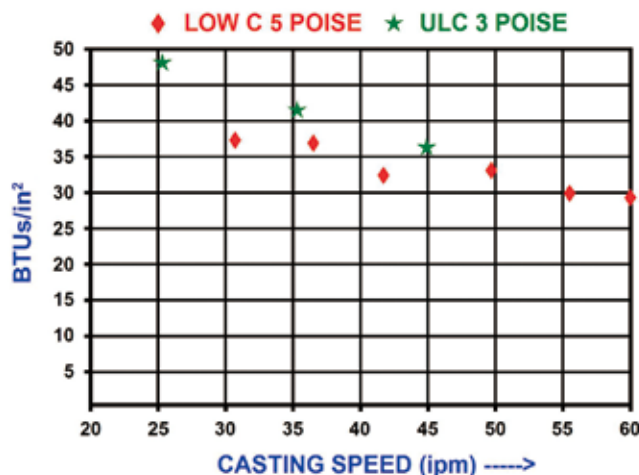


Figure 3. Heat removal comparison for low C steels – 3 and 5 poise mold powder.

Although decreasing with speed, the BTUs/in² rate was still higher than the minimum target at the highest casting speed used during the new mold powder evaluation. The 5 poise powder was also used on high carbon steel grades. There was no significant difference in the BTUs/in² for either side of the peritectic range as shown in Figure 4 from the 2nd caster.

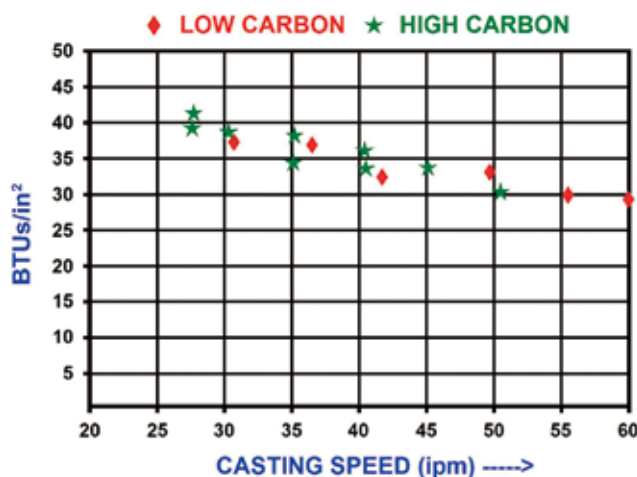


Figure 4. Heat removal comparison for 5 poise powder - low and high carbon steel.

The 1 poise mold powder has been the standard powder for both low and high carbon steel grades. There was no significant difference in the BTUs/in² between the 1 poise and the 5 poise mold powders for high carbon steel grades cast on the 2nd caster as shown in Figure 5.

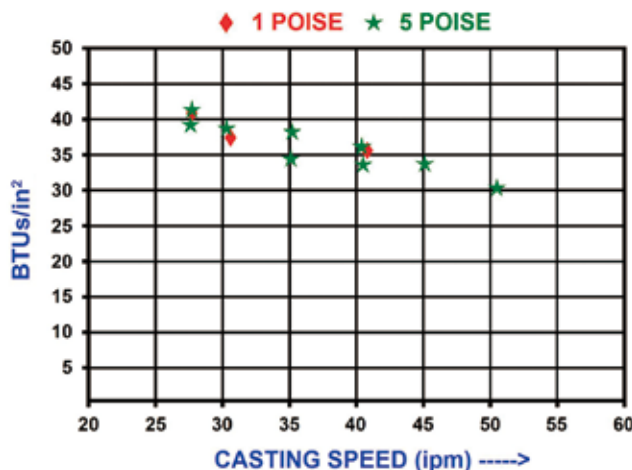


Figure 5. High carbon steel heat removal comparison • 1 & 5 poise mold powders.

By using either the 1 poise or the 5 poise mold powder, the heat removal from the molten steel by the mold is the same. Based on the premise that the 5 poise powder is better at insulating and restricting the heat loss out of the top of the mold, and its exothermic content, the molten steel temperature in the top of the mold should be higher with the 5 poise powder. The result should be fewer inclusions in the finished coils.

The 1st and 2nd casters are the same design and the BTUs/in² determinations were the same for the two casters. The 1st and 2nd casters have the largest range of possible mold widths. The SEN design is a major factor in the flotation of inclusions. It follows that the SEN design will be less optimized for inclusion flotation for some of the mold widths used on the 1st and 2nd casters. Therefore, keeping the molten steel temperature elevated by low heat removal should be more important on the 1st and 2nd casters.

The twin caster has the smallest range of mold widths and the SEN design is optimized for its cast steel quality. It follows that low heat removal by the mold is less critical. The twin caster mold copper design does result in higher heat removal as compared to the 2nd caster as shown in Figure 6 for low carbon steel casting.

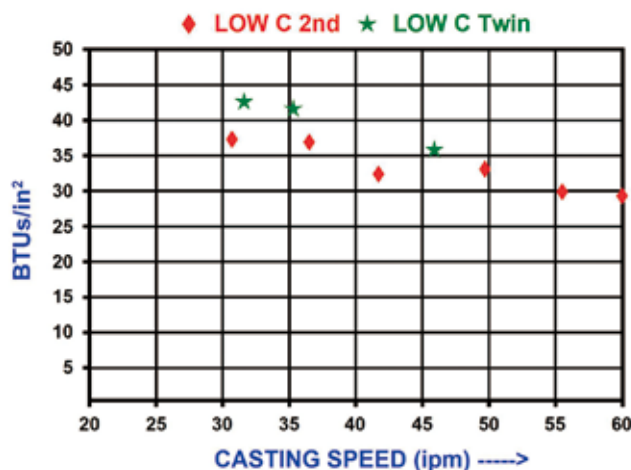


Figure 6. Heat removal comparison for 5 poise mold powder • single vs. twin strand casters.

The mold copper design on the 4th caster results in slightly lower heat removal as compared with the 2nd caster as shown in Figure 7 below for low carbon steel casting with the 5 poise mold powder.

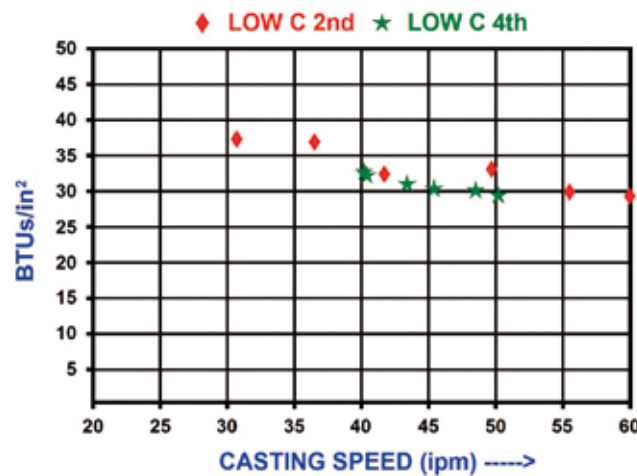


Figure 7. Heat removal comparison for 5 poise mold powder • two single strand casters.

The mold copper design on the curved mold caster results in higher heat removal as compared with the 2nd caster as shown in Figure 8 for casting high carbon steel grades.

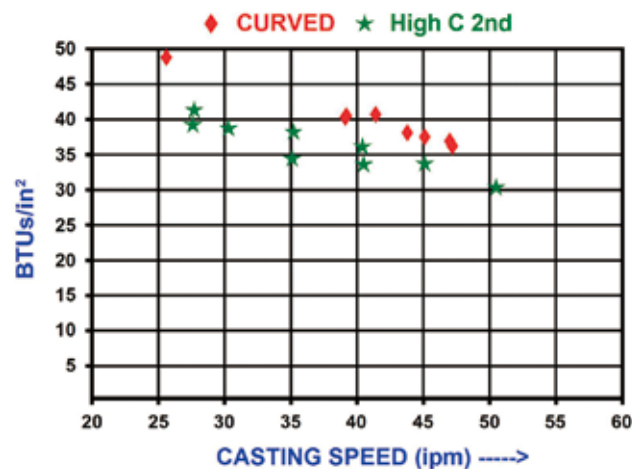


Figure 8. Heat removal comparison for 5 poise mold powder • straight vs. curved molds.

Consumption

One of the concerns prior to testing the 3 and 5 poise mold powders was that the consumption might be too low. The consumption per cast surface area is one way to look at mold powder consumption. The flow (from the molten flux pool above the molten steel) between the steel shell and the mold should provide lubrication such that the highest peak of the friction force on the steel shell is less than the strength of the steel shell. As the flux film between the steel shell and the mold moves downward and exits the mold bottom, the flow should fully replenish the flux film, otherwise the character of the flux film will be inconsistent and result in less steady heat removal. The lower quality of heat removal can

lead to crack sensitive steel grades having surface cracks. It can also lead to alarms when the thermal behavior of one or more thermocouples is inconsistent as compared with that of the neighboring thermocouples.^{5,6}

For slab casters, a 0.3 kg/m^2 minimum consumption target dates back prior to the conversion towards granulated mold powders.⁷ This minimum level includes mold powder that ends up in dust collectors and on the floor behind the mold. With granulated mold powders, much less mold powder is wasted and the consumption rate has been shown to be 10–15% lower as compared to fine powders with the same physical properties. Therefore, 10–15% less consumption than 0.3 kg/m^2 provides the same flow between the steel shell and the mold as with fine powders. Billet casters routinely have operated at lower consumption levels. The lowest measured consumption rate was 0.27 kg/m^2 for the 5 poise powder. The slab surfaces did not indicate that low lubrication was a problem, and the steel grades tested are not prone to surface cracking. There was no increase in the frequency of alarms triggered by thermocouple behavior.

Another way to consider mold powder consumption is the amount used per weight of steel cast. A typical usage rate of one pound per ton of steel is often cited.⁷ Besides the physical properties of the mold powder like viscosity, the consumption rate is proportional to the positive strip time of the mold oscillation. All of the straight mold casters these mold powders were tested on use mold oscillation practices that result in shorter positive strip times as the casting speed increases. The effect of casting speed and mold powder viscosity is shown in Figure 9 below.

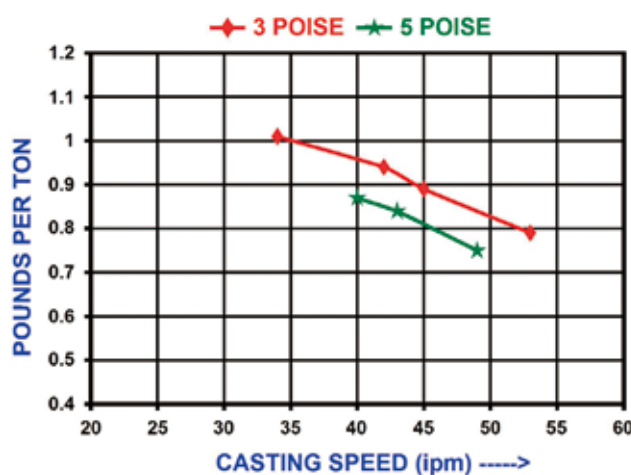


Figure 9. Consumption vs. casting speed for 3 & 5 poise mold powder.

As expected, the 5 poise mold powder showed lower consumption than the 3 poise mold powder, and the consumption rate decreased with higher casting speeds.⁸ It is typical that the consumption rate difference between two mold powders is about the same over a range of casting speeds. The 3 poise data is for four separate consumption measurements. The 5 poise data is for an average over four to five measurements.

An important result of the mold powder consumption is the removal of the molten steel

impurities such as alumina that have been absorbed by the molten flux pool. If the consumption rate is too low, the alumina content of the molten flux pool will keep increasing during the casting sequence and the physical properties of the molten flux can change too drastically to provide sufficient lubrication for instance. Figure 10 shows the alumina content of the molten flux pool for both mold powders over several hours of casting. Both powders gave sufficient consumption so that the alumina content remained within a fairly narrow range. The 3 poise mold powder alumina content data is from a twin casting sequence. The 5 poise mold powder alumina content data is from a single strand casting sequence.

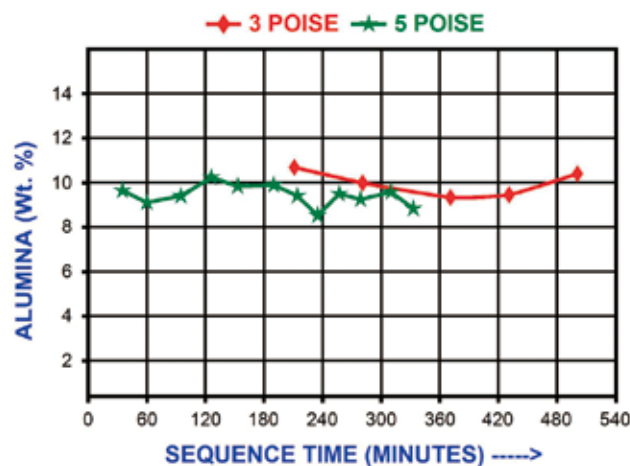


Figure 10. Flux pool alumina content vs. cast time.

The pounds per ton consumption rate is also used to determine the mold powder purchasing cost per ton of steel. For the 5 poise mold powder testing, the standard mold powder has a viscosity of about 1 poise and an additional consumption of about 0.19 pounds per ton as determined through side by side casting on the twin caster. The 1 poise additional consumption percentage increases with casting speed according to Table I. The consumption savings with the 5 poise mold powder increases with higher casting speeds.

Table I Mold Powder Consumption Rates Versus Casting Speed

Casting Speed (m/min)	1.02	1.24
5 poise consumption (kg/ton)	0.44	0.38
1 poise consumption increase	22%	25%

Visual Observations

As expected, the oscillation mark depths appeared to be shallower with the 3 and 5 poise mold powders. No actual measurements were performed. Also, the crease at the base of the oscillation mark appeared to be not as sharp with the new powders. When side by side testing of the 1 poise and the 5 poise mold powders on the twin caster was done, the SEN slag line erosion was noticeably less with the 5 poise mold powder. The zirconia in the SEN slag line is a potential source of inclusions, but it has not historically been a

significant source at these casters. The SENs are usually changed due to alumina buildup on the inside not due to slag line erosion. A thinner wall SEN could be used with the 5 poise mold powder, but the current SEN wall thickness is required for casting other grades with other mold powders.

Quality Results

The defect levels were reduced with both of the new mold powders tested. On comparison with the standard mold powder, on a percentage basis, the 3 poise mold powder gave less improvement than the 5 poise mold powder as shown by Figure 11. Both new mold powders exhibited enough quality improvement that they are now the standard mold powders for many grades on the 1st, 2nd, and twin casters. The quality improvements were realized over a variety of casting configurations and mold widths.

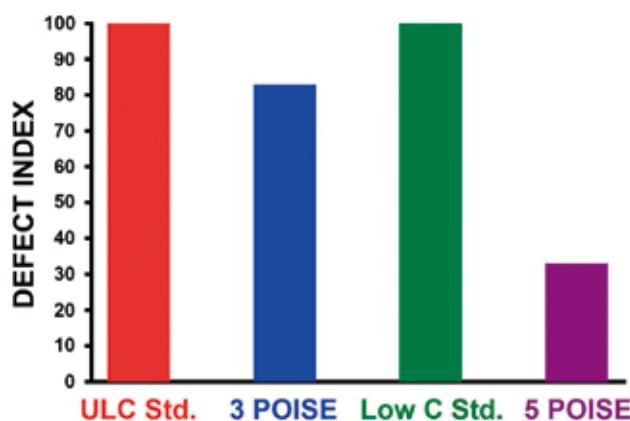


Figure 11. Defect reduction with the 3 & 5 poise mold powders.

CONCLUSIONS

As part of a continuous improvement policy, United States Steel Corporation (U. S. Steel) decided to test some higher viscosity mold powders recommended by Shinagawa Advanced Materials Americas, Inc. (SAM Americas). Two types of steel were the focus for the quality improvement:

- (a) Ultra Low Carbon (ULC) IF Critical Exposed Material - used for outside painted automotive surfaces (IF)
- (b) Drawn & Ironed single reduced tin plate manufactured according to ASTM A624 (D&I)

Steel grades, such as critical exposed sheet steel for automotive exterior painted surfaces and drawn and ironed for two piece steel cans, require minimal finished coil inclusion levels. A 3 poise at 1300°C high viscosity mold powder was tested on the IF steel grades as well as other ULC grades. A 5 poise mold powder was tested on the D&I steel grades, other low carbon grades, and steel grades with a carbon content above the peritectic range. The 3 poise mold powder was tested on 2 single strand straight mold casters (1st and 2nd) and on a straight mold twin caster. The 5 poise mold powder has been tested on an additional

single strand straight mold caster (4th) and on a 2 strand curved mold caster. Both new mold powders exhibited enough quality improvement that they are now the standard mold powders for many grades on the 1st, 2nd, and twin casters. The quality improvements were realized over a variety of casting configurations and mold widths.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank United States Steel Corporation and SAM Americas for permission to publish this work.

REFERENCES

1. D. R. Larson, "Mold Powder Attributes," McMaster Symposium, 2006.
2. Y. Iwamoto, T. Suzuki, and B. He, "Granulated Exothermic Mold Powder," Shinagawa Technical Report No. 53, 2010, pp. 81-86.
3. D. R. Larson, "Criteria for Selecting Mold Powders to Optimize Continuous Cast Steel Quality," Industrial Heating, April 1986.
4. J. Shipman and H. L. Gilles, U. S. Patent 4006633 "Method and Apparatus for Determining Heat Removal from a Continuous Caster", April 22, 1976.
5. S. G. Thorton and N. S. Hunter, "The Application of Mould Thermal Monitoring to Aid Process and Quality Control when Slab Casting for Heavy Plate and Strip Grades," ISS Steelmaking Conference Proceedings Volume 73, 1990, pp. 261-274.
6. K.C. Mills, "The Performance of Casting Powders and Their Effect on Surface Quality," ISS Process Technology Division Conference, Washington, D.C., 1991.
7. D. R. Larson, "Thin Slab Casting Mold Powder Selection," Shinagawa Technical Report No. 37, 1994, pp. 1-7.
8. R. J. Gray, "Behavior of Mould Fluxes During Continuous Casting," Report EUR 9495 EN, ECSC Contract 7210-CA/811, 1985.

DISCLAIMER

The material in this paper is intended for general information only. Any use of this material in relation to any specific application should be based on independent examination and verification of its unrestricted availability for such use and a determination of suitability for the application by professionally qualified personnel. No license under any patents or other proprietary interests is implied by the publication of this paper. Those making use of or relying upon the material assume all risks and liability arising from such use or reliance.

発熱性を付与させた 3 poise, 5 poise モールドパウダーの効果

Dan LARSON^{*1}Asish K SINHA^{*2}Elizabeth BORGES^{*3}鈴木 貴 之^{*4}伊 藤 純 哉^{*5}

要 旨

United States Steel Corporation (U. S. Steel) は製品品質の改善の一環として、Shinagawa Advanced Materials Americas, Inc. (SAM Americas) より推奨された高粘度モールドパウダーの試験を行った。そして以下の2つの鋼種について品質改善に取り組んだ。

(a) 自動車外板用極低炭素IF鋼 (ULC)

(b) 深絞り加工用ブリキ材 ASTM A624 (D&I)

表面塗装される自動車外板材と2ピース深絞り缶用の鋼種は、コイル中の介在物低減が要求される。1300℃での粘度が3 poise (0.3Pa・s) の高粘度パウダー (以下3 poise品) をIF鋼と他の極低炭素鋼で casting 試験を実施した。

5 poise (0.5Pa・s) パウダー (以下5 poise品) は深絞り缶用鋼種と他の低炭素鋼種、そして包晶反応領域以上の炭素鋼で試験を行った。0.3Pa・s品は2基の垂直曲げ型単ストランド連続機 (第1連続機、第2連続機) と垂直曲げ型ツインモールド連続機で試験を実施した。5 poise品は更に、垂直曲げ型単ストランド連続機 (第4連続機) と湾曲型2ストランド連続機で試験を実施した。開発品である3 poise品、5 poise品は共に要求される品質改善効果が認められ、第1、第2連続機そしてツインモールド連続機にて常用使用されている。この品質改善効果は、さまざまな casting 条件とモールド幅において認められた。

1. 背景

U. S. Steel Gary製鉄所のスリバー欠陥改善チームでは、活動の一環として製鉄所内、外部検査機関、そして顧客からのスリバー欠陥サンプルを収集した。180以上のサンプルの解析結果、スリバー欠陥の58%はモールドパウダーの巻き込みに関連したものであることが判明した。この結果を受けてU. S. Steel研究所は、改善方法についてモールドパウダーメーカーのSAM Americasと検討を行った。U. S. Steelで使用されているモールドパウダーの比較調査を行った結果、Gary製鉄所の低炭および極低炭素鋼用パウダーは、他工場と比べて粘度が最も低いことが判明した。そこでU. S. Steelは、SAM Americasと新しい高粘度品の検討を行った。SAM Americasが開発した高粘度パウダーと従来の低粘度パウダーを実 casting 比較試験した結果、高粘度パウダーでは、下工程、及び客先での品質成績において改善が認められた。また他の工場でも、この高粘度パウダーを使用した同様の試験が実施された。本報告ではモールドパウダーの実 casting 試験より判明した事柄について報告する。

^{*1} Technical Manager, SAM Americas Inc.

^{*2} Research Specialist, Research and Technology Center, United States Steel Corporation

^{*3} Area Manager, Gary Works-Quality Assurance, United States Steel Corporation

^{*4} 技術研究所 第1研究グループ チームリーダー

^{*5} Assistant Technical Manager, SAM Americas Inc.

The Association for Iron & Steel Technology, の厚意により、AISTech 2012 on 7-10 May, 2012 in Atlanta, Ga., USAにおける発表内容を掲載する。

2. 材料設計

2. 1 ASTMモールドパウダー委員会における検討結果

従来、モールドパウダーの組成分析と溶融試験は、モールドパウダーメーカー、またはモールドパウダー使用者それぞれで、さまざまな測定方法が行われてきた。ASTMのモールドパウダー委員会は、モールドパウダー試験を評価するために設立された。ASTMが承認する標準試験に採用されるためには、異なる施設において測定された場合であっても、信頼性と再現性に優れた結果が得られる必要がある。過去にモールドパウダー委員会はASTM C1276（回転粘度計による溶融温度以上の粘度測定）とASTM C1444（モールドパウダーの安息角）の2つの測定だけを標準試験として承認していたが、現在はこれらの試験方法も標準試験として運用されていない。このときの粘度試験では、特定の温度における溶融スラグの粘度を評価するための測定を行った。溶融ガラスに関する他のASTM試験では、ある粘度が生じる温度を測定する。モールドパウダー委員会は、これら以外の試験法では、施設間における結果の再現性が認められないと判断した。さらにいくつかの試験法では、同一施設においても十分な再現性が得られなかった。加えて問題なのは、いずれの測定もモールドパウダー測定前の熱処理に関する規定がない点である。モールドパウダーは幅広い粒度分布とかさ密度を有するさまざまな原料で構成されている場合があるため、たとえ弱い圧力や非常に強い圧力で調整しても、一様な状態にプレスされたサンプルを得ることが難しい。プレス成形されたサンプルによるICPやX線分析は、溶融させたサンプルを用いた分析に比べて精度が劣る。このほか冶金材料のASTM委員会では、ASTM E2050（燃焼赤外線吸収法によるモールドパウダーのトータルカーボンの標準試験）が承認されている。この試験法は現在でも行われている。

2. 2 粘度

3 poise品と5 poise品という粘度値は、標準化学組成における1300℃の標準値であるが、使用原料の変動によって多少変化する。そのため本報告における5 poise品の試験結果は、厳密にはすべてが5 poise (0.5 Pa·s)ではなく、粘度が多少異なるものの結果も含まれている。3 poise品と5 poise品の粘度はASTM C1276に合致する粘度測定装置により測定した。また実験的に得られた推算式による粘度計算も行った。5 poise品については他の施設でも測定を行った。残念なことに、測定装置が異なることに加え、製造ロットも異なる測定であったため、1300℃の粘度測定結果は3から6 poiseの幅があったが、各製造ロットの実測の分析値に基づく計算粘度は、通常はこの測定値よりもばらつきの少ない数値になる。今回の試験に使用されたモールドパウダーは1300℃の粘度が従来品よりも高く、鑄造温度においても同様に従来品よりも高粘度である。またこの開発品は結晶性が低いので、モールドー鑄片間のフラックスフィルムが存在する低温度領域においても、急激な粘度上昇が起こりづらい。したがって開発品は高粘度であるものの、低温域においては低い粘度を維持している¹⁾。鑄造温度で高い粘度を有するパウダースラグは、溶鋼表面の溶鋼流動に伴うパウダースラグの巻き込みを防止することができる。

2. 3 発熱性の付与

5 poise品は、溶融するまでの間に発熱する原料を、適量含有している²⁾。発熱反応によりモールドパウダー1gあたり約314Jの熱量が発生し、モールド内上部に熱供給する。さらにモールドパウダーに添加しているカーボン原料の燃焼熱からも熱が供給される。発熱反応は約560℃で安定して継続的に発生する。また開発品は吸熱反応が少なくなるようにも設計されている。なお、発熱型フロントパウダーは、5 poise品のような本体発熱パウダーと比較すると、発熱材の含有量が高く、発熱反応が素早く強烈に生じるよう設計されている。

2. 4 モールドパウダー使用方法

実鑄試験ではフロントパウダーを使用しないことが望ましいが、鑄造初期には従来品を使用し、その後開発品に切り替える場合もあった。通常はモールドパウダー自動投入機を使用して鑄造試験を行ったが、パウダー消費量測定のために、10kg入りの袋からモールドパウダーを手投入する場合もあった。モールドパウダーの目標とする被覆厚みは溶融層と未溶融顆粒層を合わせて最低約40mmで、最高でも約75mmまでの厚みとした。混合攪拌造粒法により製造される顆粒パウダーは、他の造粒法と比較して粒度と形状が多様であり、充填性が高い。その結果、混合攪拌造粒法による顆粒パウダーは、パウダー被覆厚みが同じでも、より多量のパウダーがモールド内に存在する。鑄造終了時にはパウダー被覆層を減らす手順が必要だが、高粘度品では従来品よりも早くその手順を開始することができる。これは、開発品はモールド内の投入されるパウダー量が多いことに加えて、消費速度が低いため、被覆層の消費に時間を要するためである。

2. 5 メニスカス温度

溶鋼から適切に非金属介在物や気泡を浮上させて除去するためには、モールド内上部の溶鋼温度を十分に高い温度で維持することが必要である。これにより溶鋼粘度が介在物を浮上させるのに十分な低さとなり、浮上介在物をパウダー溶融層へ吸収させることができる。極低炭素鋼は溶鋼粘度が高い傾向にあり、さらに鋼中へのTi添加はさらに溶鋼粘度を上昇させる。また極低酸素鋼の凝固温度区間の短さは、介在物浮上を阻害するもう一つの因子である。Fig. 1にモールド内外の熱移動を示す³⁾。

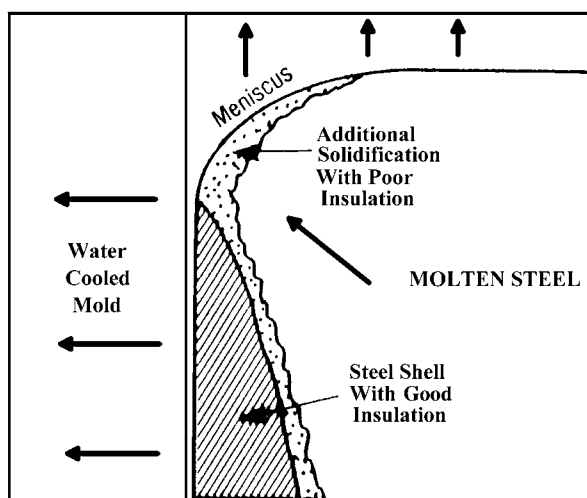


Fig. 1 Effect of insulation on solidified steel shell.

モールドパウダーのスラグフィルムは、モールドー鑄片間を通したモールドからの熱移動速度に影響を与える。抜熱特性が低いスラグフィルムは溶鋼温度維持に寄与する。また混合攪拌造粒された顆粒パウダーの良好な充填性は、顆粒間から上方へ抜ける熱を抑制する。さらに良好な保温性を得るためには、十分なモールドパウダー被覆層を確保しなければならない。メニスカスの溶鋼温度が大きく下がる場合、凝固シェルの上部がさらに凝固して上方に成長し、介在物や気泡がパウダースラグに到達する前に、この成長した凝固シェルに取り込まれてしまう。またこの成長した凝固シェルは、鑄片表面に生成されるオシレーションマークを深くし、爪状の凝固組織を広範囲に生じる。

2. 6 溶融層厚み

高粘度モールドパウダーは溶融速度が遅い傾向にある。高粘度パウダースラグの低い消費速

度に対して溶融速度が速い場合、溶融層厚みが過剰に厚くなり、保温効果の高い未溶融層厚みが減少してしまう。3 poise品と 5 poise品の鑄造試験時に、モールド内のさまざまな箇所では溶融層厚みを測定した。溶融層厚み測定には、鉄線とアルミ線の 2 つの線を使用した。溶融層厚みは、両パウダー共に平均して 9 ～ 11mm と安定していた。5 poise品の単ストランド連鑄機で 1 キャスト分の鑄造試験での溶融層厚みの頻度分布を Fig. 2 に示す。モールドー凝固シェル間潤滑に必要とされる溶融スラグ層厚みが十分、かつ適正に確保されており、保温性に寄与する未溶融パウダー層厚みも十分に確保されていた。

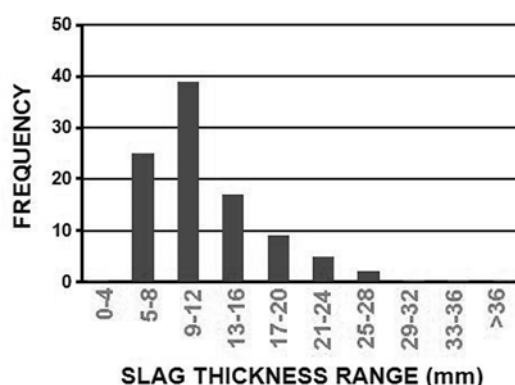


Fig. 2 Typical melt pool depth frequency distribution.

2. 7 抜熱速度計算

モールド内の抜熱量を求めるために、モールド冷却水量と冷却水温度差 (ΔT) から求める 3 つの異なる計算法がある⁴⁾。抜熱量 $\text{MJ}/\text{m}^2/\text{min}$ はモールド表面からの熱の移動速度を表す。この抜熱量 $\text{MJ}/\text{m}^2/\text{min}$ は、鑄造速度、鑄片の表面面積や体積に対する抜熱速度が考慮されていない。抜熱量 $\text{MJ}/\text{m}^2/\text{min}$ はモールドサイズによって正規化されており、モールド各面がどの程度熱を奪ったかを示している。

抜熱量 MJ/ton (溶鋼重量) は、鑄造速度とモールド幅や厚みによって決まる溶鋼スループット (ton/min) あたりの抜熱量である。抜熱量 MJ/ton は鑄造された鋼重量に対して、モールドにどの程度の熱量が移動するかを評価する良い指標である。しかしながら鑄片がモールド内に滞留する時間は、インゴット鑄造のように、鋼が完全凝固する時間ではない。また抜熱量 MJ/ton はモールド各面の抜熱量を表すことはできない。したがって抜熱量 MJ/ton は、異なるモールドサイズ間の抜熱比較には適さない。

鑄造面積あたりの抜熱量 MJ/m^2 は、鑄造速度とモールドの幅、厚みの両方で正規化して求められる。この抜熱量 MJ/m^2 は、1 分間にモールドによって奪われる抜熱量を、1 分間で鑄造される鑄片表面面積で割ることによって求められる。抜熱量 MJ/m^2 の計算では、モールド全表面に対する値だけでなく、各モールド面に対しても評価が可能である。十分な厚みと強度を持つ凝固シェルを形成させるためには、モールド内での溶鋼滞留時間が必要であり、抜熱量 MJ/m^2 は、どの程度凝固シェル形成されたかを示す指標となる。また抜熱量 MJ/m^2 は、異なるモールドサイズの抜熱量比較や、異なる連鑄機間の抜熱量比較に有効な値である。

抜熱量 MJ/m^2 の計算に必要なデータ:

- (1) モールド各面のモールド冷却水量 (l/min)
- (2) モールド各面の冷却水入出温度差 ($^{\circ}\text{C}$)
- (3) モールド幅 (m)
- (4) モールド厚み (m)
- (5) 鑄造速度 (m/min)

抜熱量MJ/m²の計算方法:

- (1) モールド冷却水量 (l/min) × モールド冷却水温度差 (°C) × 4186 = 単位時間熱量 (J/min)
- (2) モールド幅 (m) × 鑄造速度 (m/min) = モールド広面の単位時間鑄造面積 (m²/min)
- (3) モールド厚み (m) × 鑄造速度 (m/min) = モールド狭面の単位時間鑄造面積 (m²/min)
- (4) 単位時間熱量 (J/min) / 単位時間鑄造面積 (m²/min) × 10⁻⁶ = 抜熱量 (MJ/m²)
- (5) モールド全体の抜熱量 (MJ/m²) を求める場合は、モールド全面の単位時間熱量 (J/min) の合計を、モールド全ての面の単位時間鑄造面積 (m²/min) の合計で除して10⁻⁶を掛ける事により求める。

2. 8 下限抜熱量

米国の多くのスラブ連鑄機ではモールド抜熱量の下限基準を設定している。この下限基準は、すべてのモールド幅やタンディッシュの溶鋼過熱度に対して、同一の抜熱量MJ/tonを規定しているのが普通で、タンディッシュ内の溶鋼過熱度が高い場合は、鑄造速度を減速させる。タンディッシュ内の溶鋼過熱度が低い場合は、必要な抜熱量が少なくなるにも関わらず抜熱量下限値を下げることはしていない。これはオペレーターのためにシンプルな基準が求められるからである。

抜熱量MJ/tonで規定される抜熱下限値は、モールド幅に応じてそれぞれの抜熱量MJ/mに換算して適用される。U. S. Steel Gary製鉄所の2機の類似した連鑄機では、最小モールド幅、且つ最高鑄造速度での下限抜熱量MJ/tonは、41.9MJ/m²に換算される。また、最大モールド幅且つ最高鑄造速度においては抜熱下限値MJ/tonは、45.6MJ/m²に換算される。操業時の抜熱量の目標は低位から中位程度であり、試験時のデータは抜熱下限値を上回っていた。

3. 試験結果

3. 1 抜熱量の結果

実機試験において2種類の開発品の抜熱を測定した。異なる連鑄機間の抜熱を抜熱量MJ/m²を用いて比較した。5 poise品は5機すべての連鑄機に使用されたので、基準モールドパウダーとした。また単ストランド垂直曲げ型の第2連鑄機を基準連鑄機とした。3 poise品は5 poise品よりも抜熱量が多いと予想された。この予想は第2連鑄機の極低炭素鋼と低炭素鋼鑄造での結果で確認された。(Fig. 3)

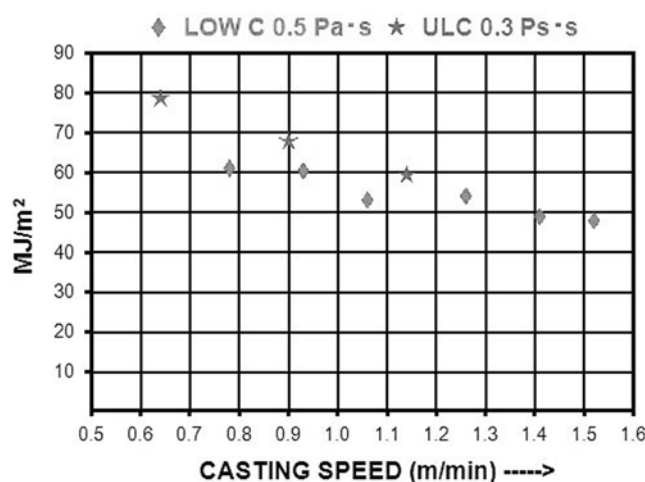


Fig. 3 Heat removal comparison for low C steels – 3 and 5 poise mold powder.

開発品は、鑄造速度の増加と共に抜熱量MJ/m²が低下するものの、もっとも高い鑄造速度

においても抜熱下限値を上回っていた。また5 poise品は高炭素鋼においても試験を行った。第2連铸機での結果 (Fig. 4) が示すように、包晶反応領域を挟んだ高炭側および低炭側で、抜熱量MJ/m²に有意差は認められなかった。

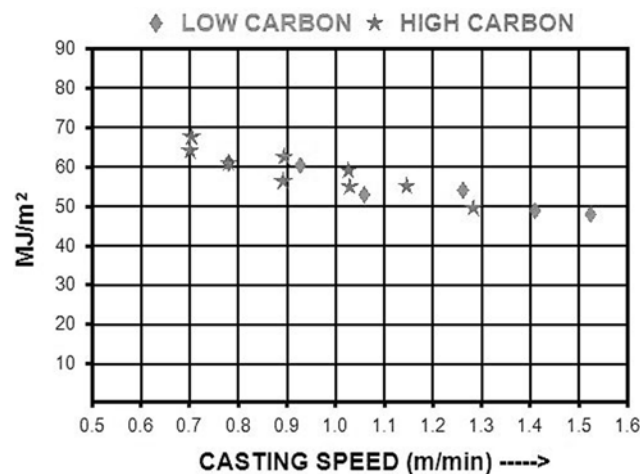


Fig. 4. Heat removal comparison for 5 poise powder - low and high carbon steel.

従来品の1 poise品は低炭素鋼と高炭素鋼の両方で使用されていた。Fig. 5に示すように、第2連铸機の高炭素鋼铸造において1 poise品と5 poise品の抜熱量MJ/m²に有意差は認められなかった。したがって1 poise品と5 poise品のモールドへの溶鋼抜熱は同等である。

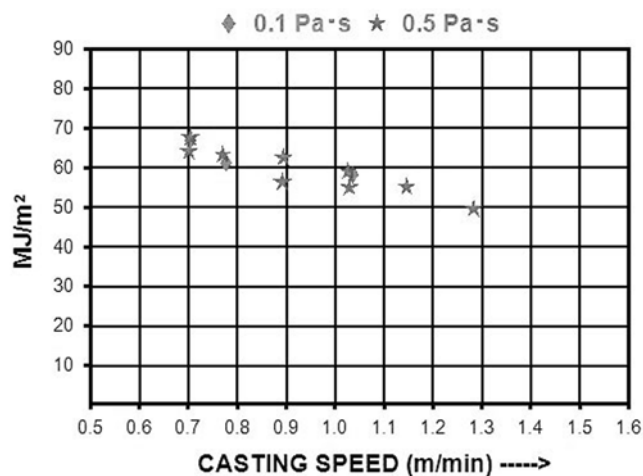


Fig. 5 High carbon steel heat removal comparison • 1 & 5 poise mold powders.

5 poise品は良好な保温性を持ち、モールド上部への熱損失が少なく、そして発熱性が付与されていることから、モールド上部の溶鋼温度は高くなると考えられ、これによりコイル中の介在物欠陥は低減すると考えられる。

第1, 第2連铸機は同じ設計であり, MJ/m²規格は同じである。この第1, 第2連铸機は広い範囲のモールド幅で铸造が可能である。浸漬ノズルの構造は介在物の浮上に大きな影響を及ぼすが, 第1, 第2連铸機のいくつかのモールド幅では, 介在物浮上に対して適正な浸漬ノズル構造となっていない。したがってこれらの連铸機においては介在物浮上を促進させるために抜熱を抑制し, 溶鋼温度を確保する事が重要となる。

ツインモールド連铸機はモールド幅の変化が小さく, 浸漬ノズル構造は鋼品質に対して最適化されている。そのためモールドからの抜熱抑制が介在物浮上に及ぼす効果はそれほど大きくない。ツインモールド連铸機におけるモールド銅板の抜熱は, Fig. 6の低炭素鋼铸造結果に示すように, 第2連铸機よりも高い値となった。

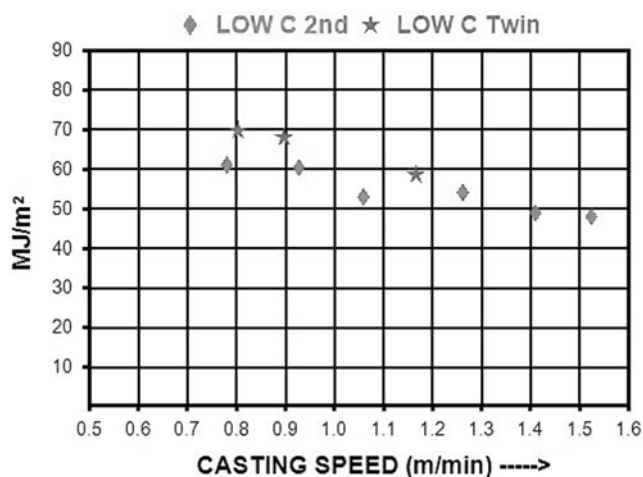


Fig. 6 Heat removal comparison for 5 poise mold powder • single vs. twin strand casters.

第4連鋳機のモールド銅板抜熱量は、低炭素鋼での5 poise品の使用結果 (Fig. 7) に示すように、第2連鋳機と比較してわずかに低かった。

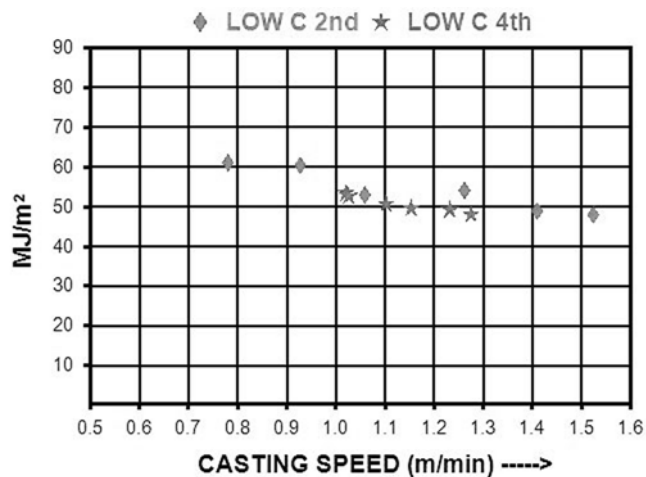


Fig. 7 Heat removal comparison for 5 poise mold powder • two single strand casters.

湾曲型連鋳機のモールド銅板の抜熱量は、高炭素鋼での5 poiseの結果 (Fig. 8) が示すように、第2連鋳機と比較して高い値となった。

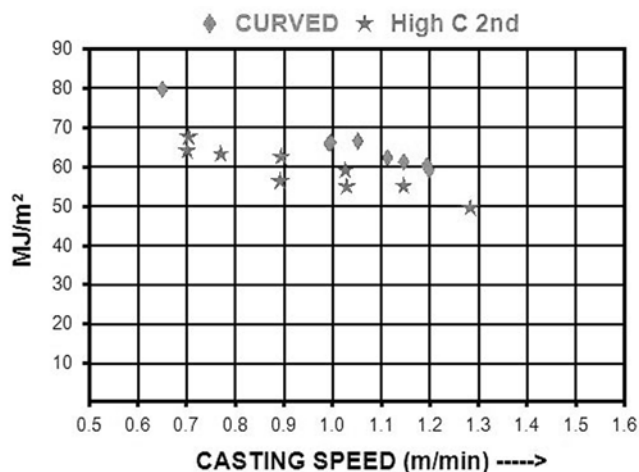


Fig. 8 Heat removal comparison for 5 poise mold powder • straight vs. curved molds.

3. 2 消費量

3 poise品と5 poise品を試験するにあたって懸念したことの一つは消費量不足であった。 casting片表面積あたりの消費量は、モールドパウダーの消費量を評価する一つの方法である。溶鋼上の熔融層からモールド凝固シェル間へのスラグの流入は、凝固シェルの最大摩擦力が凝固シェルの破断強度よりも低くなるように潤滑性を提供する必要がある。モールドと凝固シェル間のスラグフィルムは下方に動き、モールド下端から排出され、パウダースラグ熔融層よりスラグフィルムが充填される。スラグフィルムが十分に充填されないと、スラグフィルムの特性が不均一となり、不安定な抜熱挙動をもたらす。不安定な抜熱挙動は割れ感受性の高い鋼種において表面割れを引き起こす。また、1対以上の熱電対の温度挙動が隣接する熱電対と比べて不安定となり、BO予知警報を引き起こす^{5),6)}。

スラブ連铸機の場合、顆粒品に替わる前は、粉末モールドパウダーに 0.3kg/m^2 以上の消費量が求められていた⁷⁾。粉末モールドパウダーの消費量は、集塵機への集塵ロスやモールド背面へ飛散量も含まれている。顆粒モールドパウダーは、同一特性の粉末モールドパウダーと比較して、飛散ロスが少なく消費速度が10～15%低くなる。したがって、 0.3kg/m^2 よりも10～15%少ない消費量で、粉末パウダーと同じモールド casting片間の流入量を可能とする。ビレット連铸機においては定常的にさらに低い消費量で操業されている。今回の試験では5 poise品の最低消費量は 0.27kg/m^2 であったが、スラブ表面で潤滑性低下の形跡は認められず、表面割れの問題も認められなかった。また熱電対温度挙動の異常に伴う警報も認められなかった。

モールドパウダー消費量の他の指標として casting重量あたりの消費量があり、鋼1トン当たりのパウダー使用量 (kg/ton) がよく使用される⁷⁾。モールドパウダー消費量は、粘度のようなモールドパウダーの物性による影響を受けるだけではなく、モールドオシレーションのポジティブストリップ時間にも比例している。開発品は、全ての垂直曲げ型連铸機において、 casting速度が増加するにしたがってポジティブストリップ時間が短くなる条件で試験された。Fig. 9にモールドパウダー消費量に及ぼす casting速度とパウダー粘度の影響を示す。

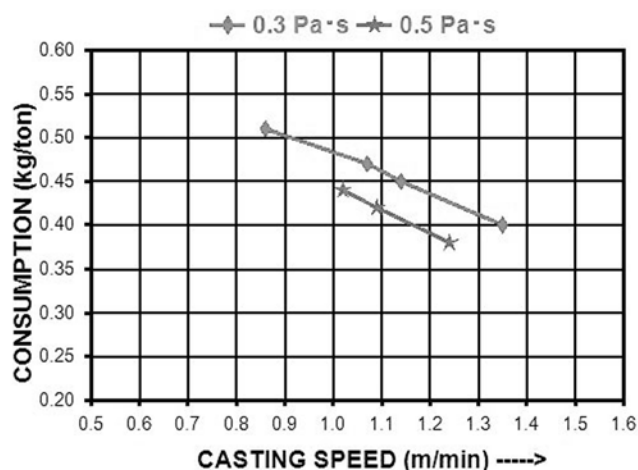


Fig. 9 Consumption vs. casting speed for 3 & 5 poise mold powder.

予測通り、5 poise品は3 poise品よりも消費量が低く、また casting速度の上昇に伴い消費量が減少した⁸⁾。2つのモールドパウダーの消費量の差はいずれの casting速度でも同等であった。3 poise品のデータは4回の消費量測定、5 poise品は4～5回の測定の平均を示している。

モールドパウダー消費量に関係した重要な結果の一つは、パウダースラグによるアルミナなど鋼中介在物の吸収、除去についてである。消費量が過度に減少した場合、 casting時のパウダースラグ中のアルミナ濃度が上昇し続け、パウダースラグの物理特性が大きく変化し、十分な潤

滑性を供給せきない場合がある。Fig. 10に casting中のパウダースラグ中のアルミナ量の経時変化を示す。2つの開発品は共に十分な消費量が維持されていることから、アルミナ濃度が非常に安定している。なお、3 poise品のアルミナ濃度はツインモールド連铸機、5 poise品は単ストランド連铸機での結果である。

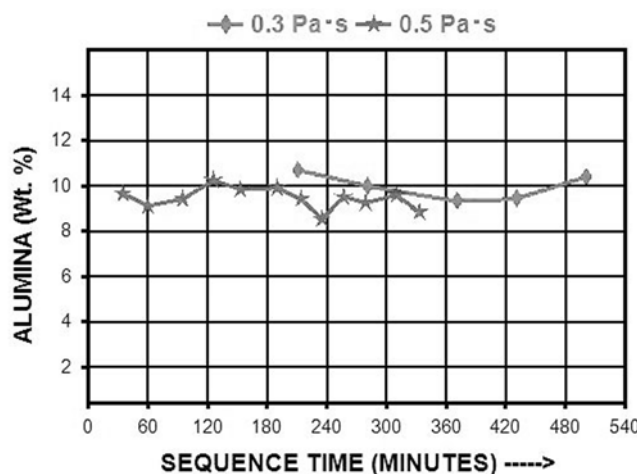


Fig. 10. Flux pool alumina content vs. cast time.

铸造重量当たりのモールドパウダー消費量 (kg/ton) は、モールドパウダーの原単価を把握するために使用される。5 poise品と1 poise従来品をツインモールド連铸機で同時に使用した結果、1 poise品の消費量は5 poise品よりも約0.09kg/ton増加した。Table 1に2つの铸造速度における1 poise品の消費量の増加率を示す。5 poise品の消費量は高速铸造時において大きく減少している。

Table 1 Mold powder consumption rates versus casting speed

Casting Speed (m/min)	1.02	1.24
5 poise consumption (kg/ton)	0.44	0.38
1 poise consumption increase	22%	25%

3. 3 铸片外觀観察

3 poise品および5 poise品のオシレーションマーク深さは、期待されたように浅くなった。定量的な測定は行われなかったが、開発品使用時は、底部が鋭角なオシレーションマークは見られず良好であった。ツインモールド連铸機における1 poise品と5 poise品の比較試験において、5 poise品では浸漬ノズルのスラグライン溶損が著しく低減した。浸漬ノズルスラグライン中のジルコニアは介在物欠陥の原因になりうるが、今回の試験で使用した連铸機では、これまでに重大な欠陥となったことはない。また浸漬ノズルは通常、スラグラインの溶損ではなく、内管のアルミナ詰まりにより交換している。5 poise品に対しては、浸漬ノズルの肉厚薄くできる。しかし他の鋼種では他のモールドパウダーを使用している現状の浸漬ノズルの肉厚が必要である。

3. 4 品質結果

開発品は共に、製品欠陥の低減効果が認められた。3 poise品で従来品よりも欠陥が低下したが、5 poise品と比較するとその改善効果は小さかった。(Fig. 11)ただ開発品は共に十分な品質改善効果が認められ、現在では第1, 第2, そしてツインモールド連铸機の多くの鋼種で工程

使用されている。そして品質改善の効果は、さまざまな鑄造条件やモールド幅において認められている。

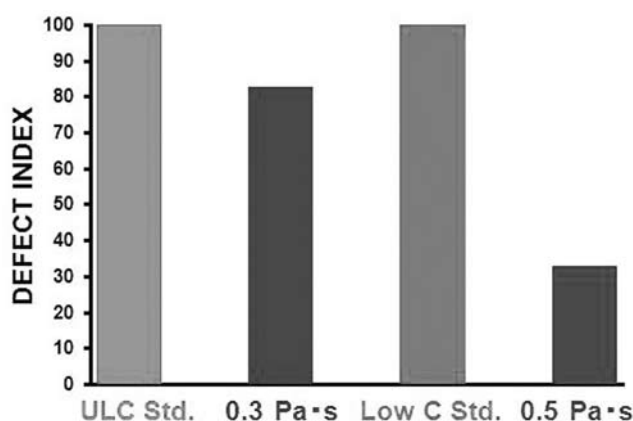


Fig. 11 Defect reduction with the 3 & 5 poise mold powders.

4. まとめ

U. S. Steelは製品品質の改善の一環として, SAM Americas, Inc.より推奨された高粘度モールドパウダーの試験を行った。そして以下に示す2種類の製品について品質改善に取り組んだ。

(a) 自動車外板用極低炭素IF鋼 (ULC)

(b) 深絞り加工用ブリキ材 ASTM A624 (D&I)

自動車外板の厳格材と深絞り加工2ピース缶用鋼種は、コイル中の介在物低減が要求される。1300℃の粘度が3 poiseの高粘度パウダーをIF鋼と他の極低炭素鋼種で鑄造試験した。5 poise品は深絞り缶用鋼種と他の低炭素鋼種、そして包晶領域より高い炭素鋼で試験を行った。3 poise品は2基の単ストランド垂直曲げ型連鑄機（第1、第2連鑄機）と垂直曲げ型モールドツインモールド連鑄機で試験を行った。5 poise品はさらに単ストランド垂直曲げ型連鑄機（第4連鑄機）、そして湾曲型2ストランド連鑄機で試験を実施した。開発品である3 poise品、5 poise品は、ともに要求される品質改善効果が認められ、現在では第1、第2鑄機そしてツインモールド連鑄機にて常用使用されている。この品質改善効果は、さまざまな鑄造条件とモールド幅において認められた。

謝辞

本研究の発表を承認いただいた United States Steel Corporation と SAM Americas に感謝申し上げます。

文 献

- 1) D. R. Larson, "Mold Powder Attributes," McMaster Symposium, 2006.
- 2) Y. Iwamoto, T. Suzuki, and B. He, "Granulated Exothermic Mold Powder," Shinagawa Technical Report No. 53, 2010, pp.81-86.
- 3) D. R. Larson, "Criteria for Selecting Mold Powders to Optimize Continuous Cast Steel Quality," Industrial Heating, April1986.
- 4) J. Shipman and H. L. Gilles, U. S. Patent 4006633 "Method and Apparatus for Determining Heat Removal from a Continuous Caster", April 22, 1976.
- 5) S. G. Thorton and N. S. Hunter, "The Application of Mould Thermal Monitoring to Aid Process and Quality Control when Slab Casting for Heavy Plate and Strip Grades," ISS Steelmaking Conference Proceedings Volume 73, 1990, pp. 261-274.
- 6) K.C. Mills, "The Performance of Casting Powders and Their Effect on Surface Quality," ISS Process Technology Division Conference, Washington, D.C., 1991.
- 7) D. R. Larson, "Thin Slab Casting Mold Powder Selection," Shinagawa Technical Report No. 37, 1994, pp. 1-7.
- 8) R. J. Gray, "Behavior of Mould Fluxes During Continuous Casting," Report EUR 9495 EN, ECSC Contract 7210-CA/811,1985.

免責条項

本論文で記載した内容は一般的な情報提供を意図としたものである。どのような目的であれ本論文の内容を適用するとしたら、その適用の有効性や適切性について、専門家による独自の検討と実証に基づくものでなければならない。本論文を公開することは、特許や知的財産に基づく実施許諾をもたらすものではない。本論文の内容を使用する、あるいはうのみにするとしたら、そのリスクと責任はその当事者にかかるものである。