

# SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

## モールドパウダーの結晶化特性評価 Crystallization Evaluation of the Mold Powder

岩 本 行 正  
Yukimasa IWAMOTO

# 品川技報

# モールドパウダーの結晶化特性評価

## Crystallization Evaluation of the Mold Powder

岩 本 行 正\*  
Yukimasa IWAMOTO

### 要 旨

示差熱分析法 (DTA) により, 75種類のモールドパウダーの固体ガラスの加熱時の結晶化と熔融温度, 熔融スラグから冷却時の結晶化を測定し, モールドパウダーの結晶化挙動について基本的な特性評価を行った。その結果, スラグの粘度が低いほど固体ガラスの加熱時に析出する結晶化の開始温度が低いこと, 低塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>比率) パウダーと比較して結晶化しやすい高塩基度パウダーの方が再結晶化でも結晶化しやすいことを明らかにした。また, 熔融スラグの冷却時に析出する結晶化は測定条件によっては変動が大きいこと, 過冷却が小さいと結晶化した結晶が発達せず, 過冷却が大きいと結晶化した結晶が発達し, 過冷却度と発熱量には正の相関性があることを明らかにした。

### Abstract

The basic characteristics of mold powder crystallization behavior were evaluated using differential thermal analysis (DTA). The crystallization properties of 75 different mold powders were measured by the process of heating solid glass and in the process of cooling the molten slag along with the melting points. Room temperature solid glass phase slag samples were used for the heating process, and liquid phase samples at 1300°C were used for the cooling process. The lower viscosity mold powder showed lower recrystallization temperatures in the heating condition. The high basicity (CaO/SiO<sub>2</sub> ratio) samples showed more crystallization behavior in both heating and cooling conditions as compared with lower basicity. The crystallization under the cooling condition has a large variation depending on the measurement condition. A correlation between the supercooling and the amount of exothermicity measured during crystallization was found. As the supercooling increased, the crystal growth increased.

### 1. 緒言

モールドパウダーの役割の一つとして鑄片表面割れの抑制がある。特に鑄片表面割れが発生しやすい中炭素鋼では, モールドパウダーの選定によって鑄片品質が大きく左右されるため, その役割は極めて重要である。鑄片表面割れを防止するためのモールドパウダーは, 一般的にCaO/SiO<sub>2</sub>比率を高めて, 結晶化温度を高くすることでスラ

### 1. Introduction

One of the mold powder roles in the casting process is the prevention of strand surface cracking. The mold powder selection is particularly important on crack sensitive steel grades including peritectic and medium carbon grades. High crystallization temperature/high basicity mold powder is a common effective method to

\* 技術研究所 第3研究部 第2研究室 室長 General Manager, Mold Powder R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

グフィルム中の結晶化を促進し、凝固シェルからモールドへの抜熱速度を低下させるのが有効とされている。

モールド内抜熱をコントロールするため、これまで熔融スラグの冷却時に析出する結晶化については多くの検討<sup>1), 2)</sup>がなされ、一定の効果が得られている。その一方で、固体ガラスの加熱時に析出する結晶化（以下、再結晶化と呼ぶ）についての検討<sup>3)</sup>は少ない。実機鑄造で採取されたスラグフィルムを観察すると、モールドに接触していた部分には固体ガラスから析出したと思われる微細な結晶層が認められる場合が多く、抜熱速度にも寄与していると考えられる<sup>4)</sup>。固体ガラスの加熱時に析出する結晶について検討することで、より鑄片割れを抑制するモールドパウダーを開発する一助となるものと考えられる。

また、熔融スラグの冷却時に析出する結晶は、冷却速度が速いなど結晶化が起こり難い条件では測定する度に結果が変化する。結晶化が起こり難い条件での結晶化挙動を調査することで、今後の中炭素鋼用モールドパウダーの開発に役立つものと考えられる。

本報告では、示差熱分析法（DTA）により、固体ガラスの加熱時の結晶化と熔融温度、熔融スラグから冷却時の結晶化を測定し、モールドパウダーの結晶化挙動について基本的な特性評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料調整

Table 1に示すスラグ組成範囲のモールドパウダー75種類をそれぞれ配合、混合する。白金坩堝で1300℃、7分間加熱し、完全熔融しているのを確認した後、電気炉から取り出し、水中急冷しガラス化させた。得られた水砕ガラスを150℃で乾燥後、粉碎し供試試料とした。

### 2. 2 TG-DTA測定条件

- ・測定装置 : 理学製TAS-200
- ・測定雰囲気 : アルゴン (80cc/分)
- ・温度 : 室温から1280℃まで15℃/分で昇温。

prevent the surface cracking due to its softer cooling.

There were many research studies previously on the mold powder crystallization characteristics using the cooling process from molten<sup>1), 2)</sup>.

However, there were few studies on the crystallization (called recrystallization) of solid glass during heating<sup>3)</sup>. In observation of the slag film, which was collected from actual casting, a micro crystal layer was formed on the mold side. It is thought that the micro crystal was generated from the solid glass phase in the mold after being reheated by the strand steel. This layer contributes to a reduction of the heat transfer<sup>4)</sup>. We expect that studying the recrystallization property of mold powder slag while heating should help to develop a mold powder for crack prevention.

Also, a large variation in the crystallization temperature during cooling of the molten slag was detected. The large variation was amplified when a higher cooling rate was used (hard conditions for crystallization). The investigation of crystallization under the difficult conditions could be useful for development of mold powder for peritectic and medium carbon and grades.

This report will present the differential thermal analysis (DTA) results of recrystallization and melting temperatures from the solid glass sample on heating condition, along with the crystallization temperature of the molten slag on cooling.

## 2. Experiment Method

### 2. 1 Sample preparation

Table 1 shows chemistry range of the 75 different mold powders. To make a solid glass sample, each powder was melted at 1300℃ and kept for 7 minutes, and then it was quenched in water. After drying the sample at 150℃, the slag samples were crushed for the evaluations.

**Table 1** Chemical composition of measured mold powder / mass%

|                                | Range     | Average |
|--------------------------------|-----------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 27.6~45.8 | 36.3    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.6~7.8   | 5.0     |
| CaO                            | 29.8~52.1 | 39.2    |
| MgO                            | 0.5~7.6   | 2.2     |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.1~14.8  | 7.0     |
| Li <sub>2</sub> O              | 0.0~5.3   | 2.0     |
| F                              | 2.6~11.2  | 6.9     |
| CaO/SiO <sub>2</sub>           | 0.77~1.53 | 1.08    |

1280℃で3分間保持後、900℃まで  
10℃/分で降温

- ・ 試料量 : 200mg
- ・ 標準試料 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ・ 試料容器 : Pt-10%Rh製, 5 mm φ × 10mmh

### 3. 実験結果

#### 3. 1 TG-DTA測定

TG-DTAの測定例としてTable 2に示したスラグ組成であるモールドパウダー Aの測定結果をFig.1に示す。また、TG-DTAとは別に400℃から1000℃の各温度で30分間加熱したサンプル外観とXRDをFig.2に示す。

Fig.1の昇温過程において490~600℃付近に吸熱が認められる。非晶質の固体を加熱するとガラス転移点で過冷却液体となり、この時吸熱を示すとされている<sup>3)</sup>。供試サンプルは熔融スラグを水中急冷して非晶質となっていることから、この吸熱はガラス転移によるものである。

ガラス転移による吸熱に続いて、600℃~650℃付近において発熱ピークが認められる。Fig.2の600℃加熱後と650℃加熱後のXRDを比較すると、650℃でXRD強度が発達していることから、この発熱は結晶化が起こったことを示している。この発熱開始温度を再結晶化温度とした。

さらに昇温が進むと、結晶の融解に伴う吸熱が認められた。Fig.2の加熱後サンプル外観写真を見ると、700℃から徐々に焼結収縮が起こり、1000℃で液相が多く生成していることが分かる。昇温と

**Table 2** Chemical composition of mold powder A / mass%

|               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | Na <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> O | F   | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|-------------------|-----|----------------------|
| Mold powder A | 32.8             | 3.3                            | 43.0 | 1.5 | 9.2               | 0.0               | 9.1 | 1.31                 |

#### 2. 2 TG-DTA measurement condition

- ・ Measurement Device :  
TAS-200 from Rigaku Co., Ltd.
- ・ Atmosphere : Argon (80cc/min)
- ・ Temperature condition :  
Sample temperature was increased from room temperature to 1280℃ using a heating rate of 15℃/minute. The sample was kept at 1280℃ for 3 minutes. After that, the sample was cooled to 900℃ using a cooling rate of 10℃/minute.
- ・ Sample Amount : 200mg
- ・ Reference Material : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ・ Crucible : 90%Pt-10%Rh, φ5mm×H10mm

### 3. Experimental Result

#### 3. 1 TG-DTA measurement

Figure 1 shows the TG-DTA result of mold powder A, which chemistry is in Table 2. Figure 2 shows the sample appearance and XRD chart after heating at each temperature for mold powder A.

Figure 1 shows an endothermic peak was observed at around from 490 to 600℃ during heating. The endothermic peak appeared at the glass transition point, which is the temperature at which glass becomes a supercooled liquid when it is heated<sup>3)</sup>. Because the test sample was in the glass phase from quenching in the water, the endothermic reaction was made from the glass transition.

Then, an exothermic peak appeared from 600 to 650℃ in the chart. The exothermic reaction was considered to be caused by crystallization, because the XRD peak intensity increased

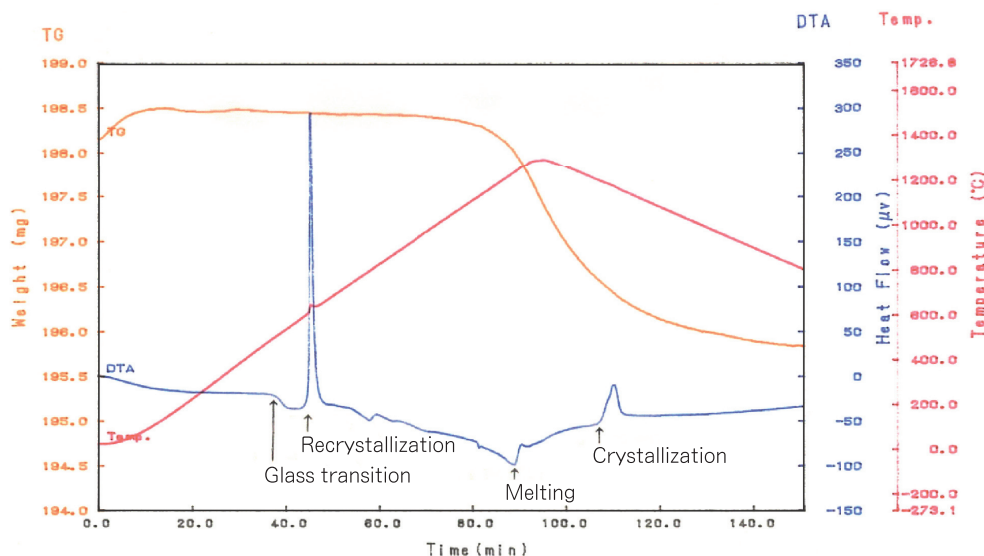


Fig.1 TG-DTA data of mold powder A.

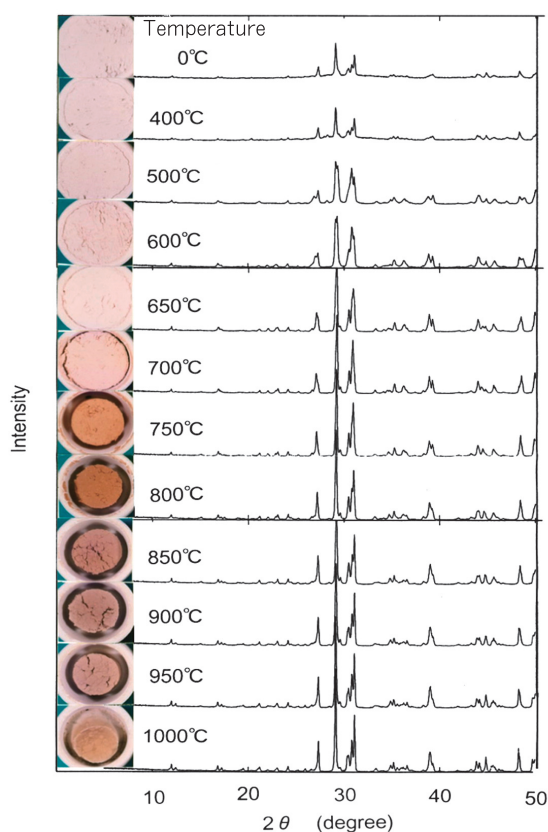


Fig.2 Sample appearance and XRD after heating mold powder A.

ともに吸熱が徐々に進行し、1226℃で最大吸熱を示した後、上昇に転じた。これは昇温過程で析出した結晶が全て融解したことを示しており、この

remarkably from the 600℃ to the 650℃ sample in Fig.2. Here, the exothermic peak was defined as recrystallization temperature.

As temperature was increased further, another endothermic peak caused by the melting of the crystals was shown. In Fig.2, the shrinkage due to sintering began at 700℃ and continued. A large amount of the liquid phase was found at 1000℃ in the sample. The endothermic reaction continued as the temperature increased, and a maximum endothermic peak appeared at 1226℃. This behavior indicated that all of the previously formed crystals during the heating process were melted, and we defined this point as the melting temperature.

An exothermic peak at 1167℃ was observed during the cooling process. We defined this temperature as the crystallization temperature. In this study, the crystallization types were classified as “recrystallization”, which is crystallization from the glass phase at room temperature, and “crystallization”, which is crystallization from the liquid glass phase.

The weight loss began at around 1150℃, and

温度を溶融温度とした。

降温過程では1167℃から結晶化に伴う発熱ピークが認められた。この発熱開始温度を結晶化温度とした。なお、本報告では固体ガラスを昇温したときに固相から析出する結晶を「再結晶」と呼び、溶融スラグを降温したときに液相から析出する場合の結晶と区別した。

昇温過程のTG曲線から、1150℃付近で重量減少が起こり始め、温度が高くなるに従い重量減少速度が速くなった。この重量減少はNa, Li, Fの低融点化合物の蒸発によるものと考えられる。重量減少の開始温度は全てのパウダーで1150℃から1200℃程度であり、溶融温度とは相関が無かった。

### 3. 2 再結晶化温度と溶融温度

75種類のモールドパウダーの再結晶化温度と再結晶時の発熱量の関係をFig.3に示す。なお、CaO/SiO<sub>2</sub>が1.10より高いモールドパウダーと低いモールドパウダーで区別した。高CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーは低CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーよりも再結晶化温度が低く、発熱量が大きい傾向にある。溶融スラグを冷却したときに結晶化が強い傾向にある高CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーは、再結晶でも結晶が発達する傾向にあるといえる。

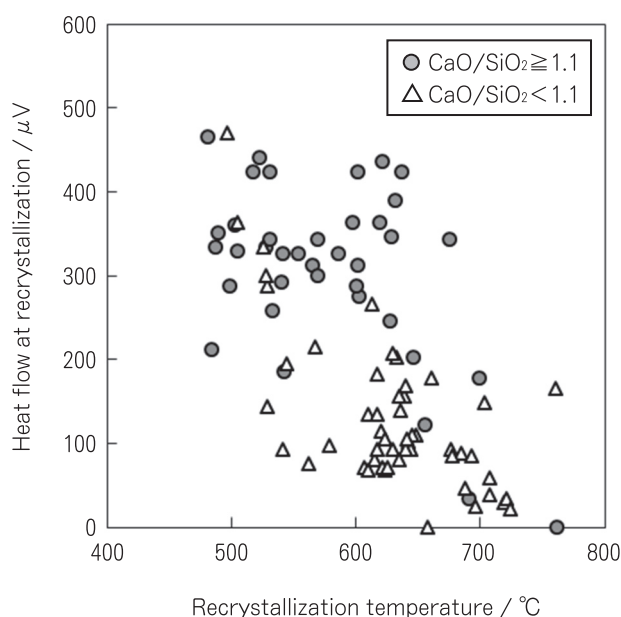


Fig.3 Relation between recrystallization temperature and heat flow.

it was escalated with temperature increase. This weight loss is due to the vaporization of low melting point elements including Na, Li and F. Weight loss began between 1150 and 1200℃ in all samples, and there is no correlation with the melting temperature.

### 3. 2 Recrystallization temperature and melting temperature

Figure 3 shows relationship between the recrystallization temperature and the heat flow at recrystallization on 75 different mold powders. Each data was plotted and separated to two symbols depending on whether its basicity is over 1.10 or under 1.10. High basicity mold powder tends to have lower recrystallization temperature and higher exothermic amount at recrystallization as compared with low basicity. High basicity samples with high crystallization during cooling also showed a tendency to have large crystal growth at recrystallization.

Figure 4 shows relationship between the melted slag viscosity at 1300℃ and the recrystallization temperature. There is a high correlation between the slag viscosity and the recrystallization temperature. Higher basicity mold powder samples have a stronger correlation. A solid glass becomes supercooled liquid when the temperature reaches its glass-transition temperature. Elements in the mold powder slag can move in the supercooled liquid and it can be regarded as liquid which has infinite viscosity<sup>5)</sup>. The correlation between the slag viscosity and the recrystallization temperature is because the elements in low slag viscosity at 1300℃ can easily move and align to form crystals.

Figure 5 shows the relationship between the melted slag viscosity at 1300℃ and the melting temperature. Both higher basicity and higher viscosity mold powders tend to have high melting temperature. These results suggested that

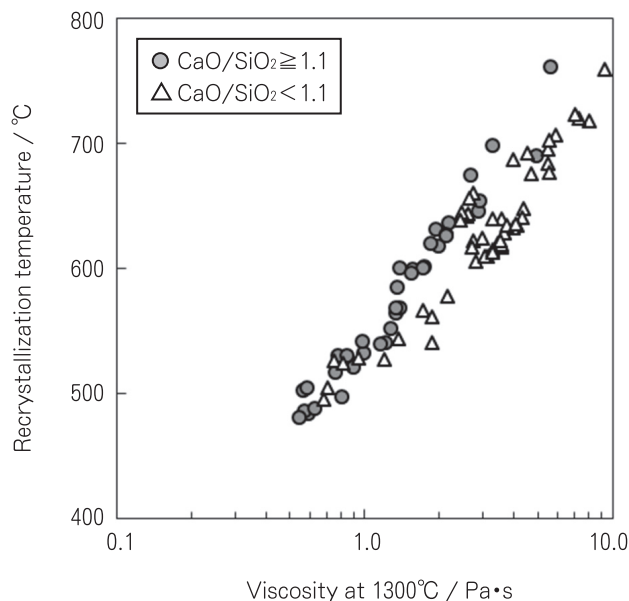


Fig.4 Relation of recrystallization temperature to viscosity.

1300°Cでのスラグ粘度と再結晶化温度の関係をFig.4に示す。粘度が低いほど再結晶化温度が低く、良好な相関性を示した。特に高CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーの相関性が高い。固体ガラスがガラス転移点より高温になると過冷却液体といい、原子が移動することが可能で粘度無限大の液体と見做すことができる<sup>5)</sup>。そのため1300°Cでの粘度が低いモールドパウダーほど再結晶化温度付近でも原子が移動しやすく、結晶配列することから粘度と再結晶化温度に相関性があると考えられる。

1300°Cの粘度と熔融温度の関係をFig.5に示す。高CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーほど、熔融温度が高い傾向にあり、高CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーのグループ内、低C/Sモールドパウダーのグループ内では粘度が高いほど熔融温度が高くなる傾向にある。これは、粘度を低下させるフラックス成分が多いほど熔融温度が低下することを意味している。

### 3. 3 結晶化温度

Table 3に示すモールドパウダーBについて、再現性の確認のため30回測定を行った。その結果、昇温過程のDTA曲線には再現性が認められ、ガラス転移点、再結晶化温度、熔融温度は6°Cの範囲

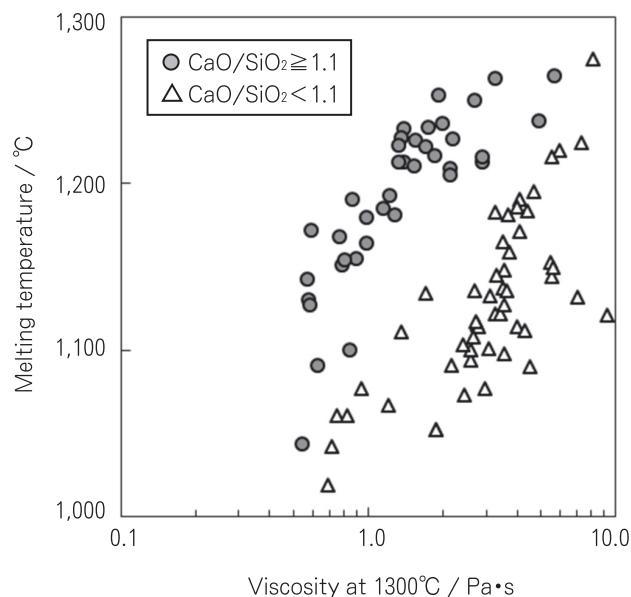


Fig.5 Relation of melting temperature to viscosity.

more flux contents in mold powder slag for lower viscosity decreased its melting temperature.

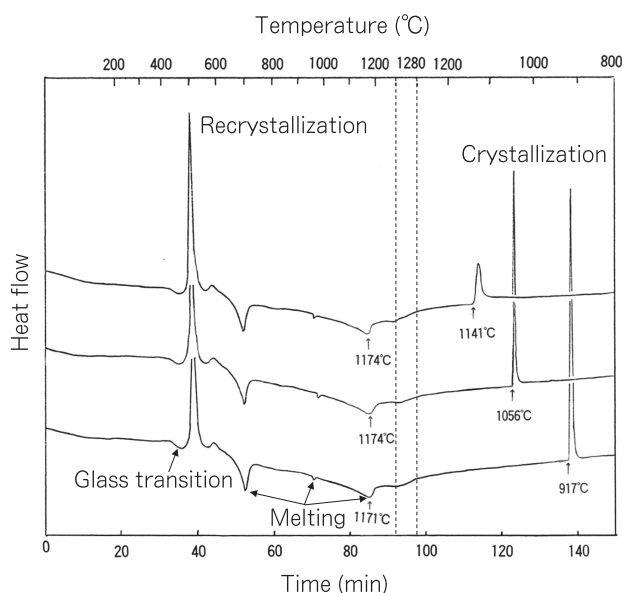
### 3. 3 Crystallization temperature

Mold powder B shown in Table 3 was measured 30 times to evaluate reproducibility of the results. The results from the DTA curve during the heating process were reproducible. The temperature difference measured of the glass-transition temperature, recrystallization temperature, and melting temperature were within the range of 6°C. However, less reproducibility was found in the DTA curve of the temperature in the cooling process. There were large differences in the crystallization temperature, up to 250°C. There was a large variation in the amount of exothermicity during cooling. As shown in the typical DTA chart in Fig.6, typically the exothermic content was low when the crystallization temperature was high, and exothermic amount was high when the crystallization temperature was low.

Figure 7 shows both the relationship between the crystallization temperature and

**Table 3** Chemical composition of mold powder B / mass%

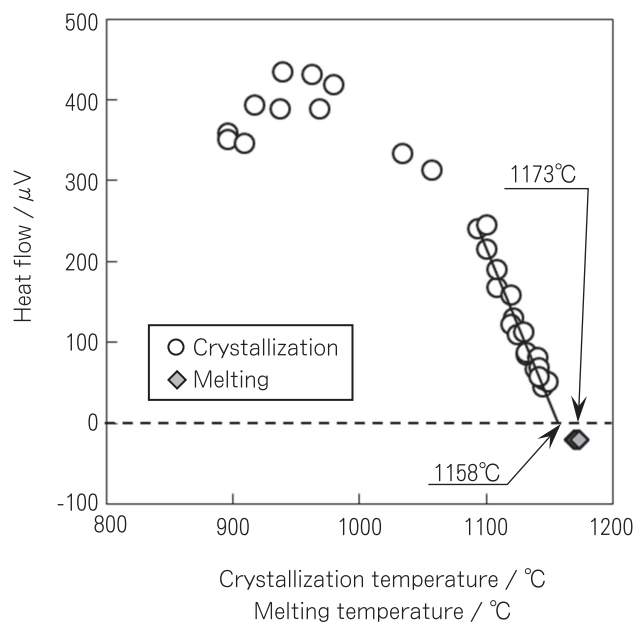
|               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | Na <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> O | F    | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|-------------------|------|----------------------|
| Mold powder B | 29.6             | 3.2                            | 44.1 | 0.5 | 7.9               | 3.5               | 10.9 | 1.49                 |

**Fig.6** Measurement examples of mold powder B.

内に収まった。しかし、降温過程のDTA曲線は再現性が認められず、結晶化温度は最大で250℃もの差があり、発熱量も大きく異なった。Fig.6に示す代表的なDTA曲線のように、結晶化温度が高いときは発熱量が小さく、結晶化温度が低いときには発熱量が大きい傾向にあった。

このときの結晶化温度と発熱量の関係と、溶融温度と吸熱量の関係をFig.7に示す。結晶化温度が950℃以上では、結晶化温度が高くなる時ほど発熱量が小さくなり、良好な相関性を示した。実験後に取り出したサンプルを確認すると、結晶化温度が低く発熱量が大きい時ほど結晶が発達していた。

溶融スラグの冷却過程における結晶化は液相線温度以下である過冷却状態で起こる。過冷却液体からの結晶析出は、結晶析出に伴う自由エネルギーの減少が駆動力となって進行する現象で、結晶の核生成と、核からの結晶成長という過程をたどる<sup>5)</sup>。したがって融液が冷却される過程で核の生成が起これなければ結晶化が起これない。今回

**Fig.7** Relation between crystallization temperature and heat flow from 30 samples of mold powder B.

the exothermic quantity (heat flow), and the relationship between the melting temperature and the endothermic quantity (heat flow). When the crystallization temperature was greater than 950℃, the exothermic amount reduced with increasing crystallization temperature with good correlation. Because the sample had a lower crystallization temperature and higher exothermic amount, the sample showed high crystal growth after the test.

Crystallization during cooling from the molten slag occurred in the supercooled state which was below the liquidus temperature. Crystallization from a supercooled liquid is a phenomenon in which a decrease in free energy accompanying crystallization acts as a driving force. It occurs as the process of crystal nucleation followed by crystal growth from the nucleus<sup>5)</sup>. Therefore, crystallization does not occur unless there is nucleation in the process of cooling the molten slag. The reason for the large variation in the crystallization test during cooling is that both the cooling rate (10℃/minute) was too fast and

の実験で結晶化温度のバラツキが大きかった理由として、降温速度が10℃/分と速く、サンプルが200mgと少量であることから結晶核生成が起こりにくかったためと考えられる。結晶核生成を促進させるため、降温速度を遅くする、サンプル量を増やす、さらには融液に流動性を与える等すれば、過冷却が小さく結晶化温度が液相線温度に近づくと考えられる。

結晶化温度が低いときほど発熱量が大きくなった理由として、融点以下の温度では過冷却液体の自由エネルギーが結晶の自由エネルギーよりも高い<sup>5)</sup>が、過冷却度が大きくなるほど、過冷却液体の自由エネルギーと結晶の自由エネルギーの差が大きくなるためと考えられる。

結晶化温度と発熱量の一次関係を延長して発熱量がゼロとなる温度が過冷却液体の自由エネルギーと結晶の自由エネルギーが等しい温度であり、液相線温度と見做すことができる。モールドパウダー B の場合、結晶化温度が1090℃以上の20点は一次相関性が高く、回帰式から発熱量がゼロとなる結晶化温度を求めると1158℃であった。一方、昇温時の吸熱終了から求めた熔融温度は平均1173℃であり、差が15℃ある。今回の実験では昇温速度を15℃/分、降温速度を10℃/分としたが、昇温速度と降温速度を遅くすると、この差は縮まると予想される。

モールドパウダー B の他に4種類の中炭素鋼用モールドパウダーでも複数回の測定を行い、結晶化温度と発熱量の傾きを調査した。調査を行ったモールドパウダーの化学組成をTable 4に、調査結果をFig.8に示す。

モールドパウダー B と同様に、モールドパウ

the sample size (200mg) was too small for nucleation to occur. It is considered that slowing the cooling rate, increasing the sample amount, and adding agitation to molten slag could increase nucleation. The supercooling becomes smaller and the crystallization temperature approaches the liquidus temperature.

The reason why the calorific value increases as the crystallization temperature decreases is that the larger the supercooling, the larger the difference between the free energy of the supercooled liquid and the free energy of the crystal<sup>5)</sup>.

The liquidus temperature is a temperature at which the free energy of the supercooled liquid is equal to the free energy of the crystal. This temperature is where the calorific value becomes zero by a linear function of the crystallization temperature and the calorific value as seen in Fig.7. In case of mold powder B, 20 plots of crystallization temperature over 1090℃ showed a high correlation between the crystallization temperature and the heat flow. The crystallization temperature of B where the liner equation at heat flow goes to zero was 1158℃. The average melting temperature of powder B was 1173℃, which was found using the end point of the endothermic during heating. There was 15℃ difference between the crystallization temperature and the melting temperature. In this study, a heating rate of 15℃/min was used, and the cooling rate was 10℃/min. It is assumed that the difference between the crystallization temperature and the melting temperature will be closer when these rates are decreased.

The slope of the relationship between the crystallization temperature and the heat flow of additional 4 medium carbon steel mold powders other than mold powder B were investigated. Their chemistries are listed in Table 4. Fig.8 shows the results.

Table 4 Chemical composition of mold powders C, D, E and F / mass%

|               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | Na <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> O | F    | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|-------------------|------|----------------------|
| Mold powder C | 32.5             | 3.9                            | 43.6 | 1.1 | 7.4               | 1.5               | 9.1  | 1.34                 |
| Mold powder D | 34.7             | 6.2                            | 42.2 | 1.0 | 8.9               | 0.0               | 6.1  | 1.22                 |
| Mold powder E | 30.1             | 4.9                            | 40.4 | 3.1 | 7.8               | 1.8               | 10.9 | 1.34                 |
| Mold powder F | 28.1             | 5.8                            | 38.3 | 2.5 | 10.9              | 3.1               | 10.7 | 1.36                 |

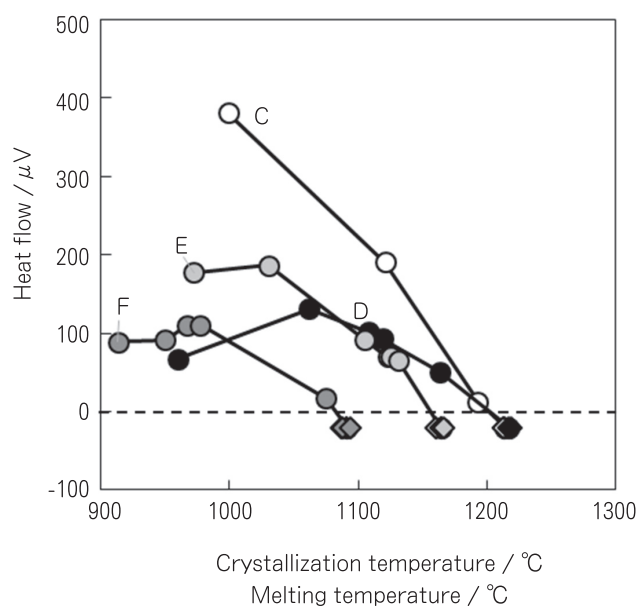


Fig.8 Relation between crystallization temperature and heat flow of mold powders C, D, E and F.

ダー C, D, E, Fも複数回測定すると結晶化温度がバラついた。また、モールドパウダーによって結晶化温度と発熱量の傾きが異なった。傾きが急なモールドパウダーほど小さな過冷却度で発熱量が大きい（結晶が発達する）ということであり、モールドパウダーの結晶化傾向が強いことを示していると考えられる。モールドパウダー Fは高確率で結晶化温度が1000℃以下になり、結晶核生成しにくく、過冷却しやすいといえる。

実機 castingにおいて、中炭素鋼の鑄片割れを抑制するためには、緩冷却となるようにスラグフィルム中の結晶化を促進させる。そのための中炭鋼用モールドパウダーとしては、液相線温度を下回ったら、過冷却状態である時間が短く、速やかに結晶析出し、発熱量も大きい方が良く考えられる。逆に、モールドパウダー Fのように過冷却を起こしやすいモールドパウダーは、結晶核生成頻度が小さく、結晶が析出しにくいことを示しており、中炭素鋼用モールドパウダーとしては好ましくないと考えられる。

本測定方法のように過冷却を起こしやすい条件で結晶化温度を測定することで中炭素鋼用モールドパウダーの結晶化しやすさを評価できる。

Crystallization temperatures of the mold powders C, D, E, and F were measured several times, and there was variation observed in each sample just as with mold powder B. There was a difference in the slope of regression line between the different mold powder samples. The steeper the slope of regression line, the larger the heat flow is by small supercooling. In other words, a mold powder which has a steeper slope will tend to crystallize more. The mold powder sample F has a high probability of having a crystallization temperature less than 1000℃. This suggests that mold powder F has characteristics that lead to supercooling instead of crystallizing.

Crystallization in the slag film is needed to gain softer heat removal in the mold for prevention of cracking on peritectic and medium carbon steel grades casting. A suitable mold powder for peritectic and medium carbon steel grades has a short time range of supercooling, fast crystallization rate, and has a larger exothermic content at crystallization when it is below the liquidus temperature. Conversely, a mold powder like sample F, which tends to be easily supercooled easily, is not suitable for the grades due to lower nucleation/crystallization.

The crystallization properties of mold powders can be evaluated by measuring the crystallization temperature in conditions where supercooling is likely using the methods in this study. This will help determine if a mold powder is suitable for peritectic and medium carbon steel grades

#### 4. Conclusion

We performed an evaluation of crystallization properties of 75 mold powders by measuring recrystallization temperature, melting temperature, and crystallization temperature. This was performed by heating from solid glass to molten

#### 4. 結言

示差熱分析法 (DTA) により, 75種類のモールドパウダーを固体ガラスの加熱時の結晶化と熔融温度, 熔融スラグから冷却時の結晶化を測定し, モールドパウダーの結晶化挙動について基本的な特性評価を行った。

固体ガラスを加熱した時の再結晶化温度とスラグ粘度には良好な相関があり, 粘度が低いモールドパウダーは再結晶化温度も低い傾向にあった。また, 低CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーよりも結晶化しやすい高CaO/SiO<sub>2</sub>モールドパウダーは, 再結晶でも結晶化しやすい傾向にあった。

熔融スラグの冷却時に析出する結晶化は, サンプルが少量で冷却速度が速いとバラツキが大きい。液相線温度付近の過冷却が小さい温度で結晶化した場合は結晶が発達せず, 過冷却が大きい温度で結晶化した場合は結晶が発達し, 過冷却度と発熱量には相関性があった。鑄片割れを抑制するためには, 過冷却が少なく, かつ結晶化による発熱が大きいモールドパウダーが良いと考えられる。

flux, and cooling from melted flux to solid using DTA.

A good correlation between the recrystallization temperature and the viscosity when heating from solid glass was found. Lower viscosity mold powders had lower recrystallization points. Mold powders with higher CaO/SiO<sub>2</sub> were more likely to show both higher recrystallization (on heating) and higher crystallization (on cooling).

When using a fast cooling rate on several samples, the crystallization when cooling from glass melt was quite variable. Crystals were not grown enough at temperature near the liquidus, which means low supercooling. Crystals were also more easily grown at temperatures with more supercooling. There was correlation between a degree of supercooling and exothermic amount. A mold powder with a low degree of supercool and a high exothermic amount during crystallization is desired for prevention of cracks on the steel during casting.

#### References

- 1) T. Chikano, K. Ichikawa and O. Nomura : Shinagawa Technical Report, 31 75-84 (1988)
- 2) K. Ichikawa and O. Nomura : Shinagawa Technical Report, 32 147-152 (1989)
- 3) G. Watanabe, S. Hayashi, K. Nagata and H. Hashimoto : CAMP-ISIJ, 19 [1] 57 (2006)
- 4) K. Watanabe, M. Suzuki, K. Murakami, H. Kondo, A. Miyamoto and T. Shiomi : Tetsu-to-Hagané, 83 [2] 115-120 (1997)
- 5) S. Sakka : Garasu Kagaku no Kiso to Ouyou, Uchida Rokakuho (1997) pp.87-102