

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

ノンフッ素モールドパウダー

Fluorine Free Mold Powder

高 橋 尚 志
Shoji TAKAHASHI

伊 藤 純 哉
Junya Ito

品川技報

ノンフッ素モールドパウダー

Fluorine Free Mold Powder

高 橋 尚 志^{*1}
Shoji TAKAHASHI

伊 藤 純 哉^{*2}
Junya ITO

要 旨

連続铸造用モールドパウダーは粘度，結晶化温度調整のためフッ素が添加されているが，環境面等からフッ素を含有しないノンフッ素モールドパウダーのニーズがある。低炭，極低炭，高炭鋼のスラブ铸造や，ブルーム，ビレット，ビームブランク铸造などの多くの用途でノンフッ素化が可能であり，一部で実用化されている。本報告では，フッ素の役割と問題点，ノンフッ素化手法について述べる。

Abstract

Generally, mold powder for the continuous casting of steel contains fluorine in order to control the slag viscosity and the crystallization temperature. However, from environmental angles, etc., fluorine free mold powder has been required. Fluorine free conversion is possible for slab casting (low carbon, ultra-low carbon, and high carbon grades), bloom casting, billet casting, and beam blank casting, and fluorine free powders are currently being used in these cases. In this paper, the roles and impacts of fluorine in the mold powder and the method of fluorine free conversion are described.

1. 緒言

鋼の連続铸造用モールドパウダーの化学成分は，一般的に SiO_2 と CaO を主成分とし， Al_2O_3 ， MgO ， Na_2O ， Li_2O ， F ， C 等から構成される。このうち，フッ素(F)の主な役割は粘度，結晶化温度の調整である。一方で，フッ素は浸漬ノズルの溶損速度の増大，連铸機腐食の増大，排水中のフッ素濃度規制の対象となる等の問題から低フッ素化のニーズがある。本報告ではフッ素を含有しないモールドパウダー（以下ノンフッ素パウダー）について述べる。

2. フッ素の役割

モールドパウダーはモールド内に投入され，溶

1. Introduction

In general, mold powder consists of SiO_2 and CaO as its main composition, and Al_2O_3 , MgO , Na_2O , Li_2O , F and C are added as components to control the viscosity, crystallization temperature and so on. The main roles of fluorine are to control the slag viscosity and crystallization temperature. However, fluorine causes problems including the acceleration of submerged entry nozzle erosion, increased machine corrosion, drainage water contamination and regulations, and so on. For these reasons, a reduction of fluorine in the mold powder has been required. This paper reviews the development of our

^{*1} 技術研究所 第3研究部 第2研究室 Mold Powder R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

^{*2} 技術研究所 第3研究部 第2研究室 主任研究員 Staff Manager, Mold Powder R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

鋼の熱で溶融してモールドと凝固シェル間に流入しスラグフィルムを形成する。流入した溶融スラグがモールドと凝固シェルの潤滑を行い、スラグフィルムが凝固シェルからモールドへの抜熱を制御する。

一般的に、潤滑性を向上させるためにはパウダースラグの低粘度化が効果的であり、フッ素はパウダースラグの粘度を低下させる役割を有する成分である。

一方、鋳片表面割れを抑制するためには抜熱を低下させ、初期凝固シェルの均一に形成させる必要がある。抜熱を低下させるためには、結晶化温度を高めてスラグフィルム中の結晶化を促進させるのが有効である。通常のもールドパウダーは抜熱制御に優れたCuspidineが生成するように設計される¹⁾。Cuspidineの化学式は $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ であり、構成元素の一つにフッ素が含まれているため、フッ素含有量が少ないモールドパウダーはCuspidineが晶出せず、抜熱制御が難しい。したがって鋳片表面割れが発生しやすい中炭鋼用モールドパウダーはフッ素の役割が特に重要である。

3. フッ素の問題点

3.1 浸漬ノズルのパウダーライン溶損

浸漬ノズルのパウダーラインにはパウダースラグに対する耐食性に優れたCaOやMgO等で部分安定化された ZrO_2 -C材質が使用される。Fig.1にCaO部分安定化 ZrO_2 の脱安定化と溶解量に及ぼす各種モールドパウダー成分の影響を示す²⁾。実験結果から、モールドパウダー中のフッ素は安定化 ZrO_2 の脱安定化を大きく促進する成分であることがわかる。脱安定化が進むと ZrO_2 の細粒化が促進される。実機鋳造においてもフッ素含有量が多いモールドパウダーはパウダーラインの溶損が大きい傾向にある³⁾。よってノンフッ素パウダーの適用によって浸漬ノズル寿命の延長が期待できる。

3.2 連铸機腐食

モールドを通過した鋳片に付着しているモールドパウダーのスラグフィルムが二次冷却水と接触すると、スラグフィルム中のフッ素が溶出して式(1)の反応により強酸であるフッ酸を生成し、冷却水が酸性となる。

fluorine free mold powder.

2. Role of Fluorine in Mold Powder

The mold powder is added onto molten steel surface in the mold, and it is melted by heat from the molten steel. The molten slag flows into a gap between the mold wall and the solidified steel shell, and forms a slag film. The flowing molten slag provides lubrication between the mold and the solidified steel shell. At the same time, slag film controls the heat removal rate from the steel shell to the mold.

Generally, lower viscosity is effective in increasing lubrication, and Fluorine has a relatively high contribution to decreasing the powder slag viscosity.

In order to prevent surface cracking, it is also necessary to reduce the heat removal rate. This will form an even solidified steel shell thickness and reduce the shrinkage stress of the steel shell. Enhancing the crystallization in the slag film with increasing crystallization temperature is an effective method to gain lower heat removal. Mold powder is designed to form the Cuspidine ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) crystal, which has superior heat removal control. However, it is difficult to form Cuspidine in a low fluorine content mold powder because the crystal chemical formula contains fluorine. Thus, controlling the heat removal with low fluorine mold powder is difficult. This fluorine function is particularly important with mold powder for peritectic carbon grades, because the grades are very crack sensitive.

3. Problems of Fluorine in Mold Powder

3.1 Slag line erosion in the Submerged Entry Nozzle (SEN)

Slag line in the SEN is usually reinforced by using ZrO_2 -C materials which is partially stabilized by either CaO or MgO. This gives high erosion resistance against the mold powder slag. Fig. 1 shows the effect of mold powder composition on destabilization and amount of dissolution of CaO-partially stabilized ZrO_2 (C-PSZ). These

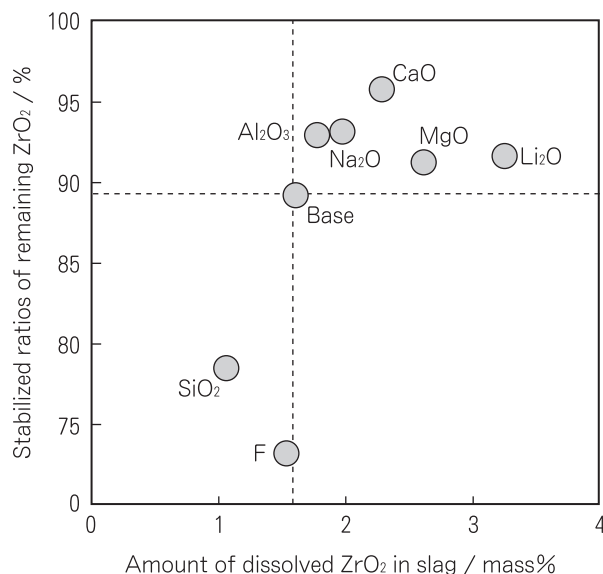


Fig. 1 Amount of dissolved ZrO₂ in Slag and stabilized ratios of remaining ZrO₂.

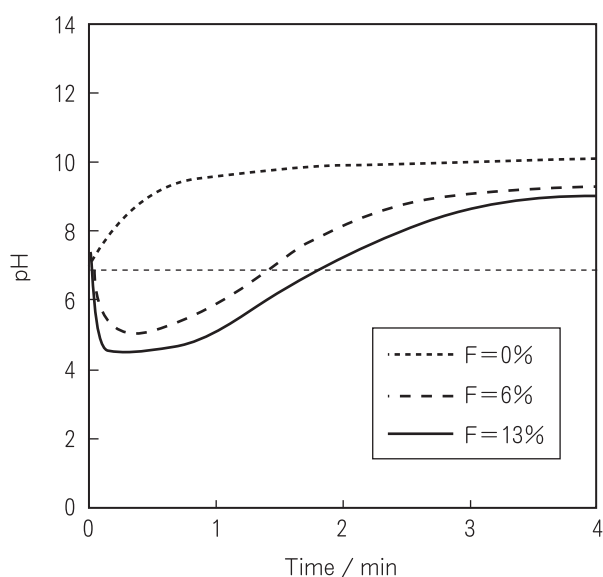


Fig. 2 Influence of fluorine on pH of water.



フッ酸を含んだ酸性の水または水蒸気が凝固シェルとモールドの隙間に入りモールド下部を腐食させる。さらに二次冷却帯を流れ落ちる酸性の冷却水がロール、ロールスタンドなどの連鑄機腐食を増大させる。

Fig.2に1300℃のパウダースラグ 5 gを25℃の純水200ml中に添加し、スターラーで攪拌しながら pHを連続測定した結果を示す。フッ素を含有す

experimental results suggest that fluorine accelerates the destabilization of partially stabilized ZrO₂ remarkably. As destabilization of PSZ is proceeded, degrading of ZrO₂ is also accelerated. So high fluorine content mold powder tends to give large erosion during casting. Accordingly, it is expected that the durability of the SEN will be extended the by using fluorine free mold powder.

3. 2 Corrosion in continuous casting facility

When the slag film comes into contact with secondary cooling water, fluorine in the slag film is dissolved into the water. It yields hydrofluoric acid generation by the reaction in eq. (1), and the cooling water becomes acidic.



Acidic cooling water and/or generated steam corrode the bottom part of mold wall, rolls, and roll stands in the continuous casting facility.

A test was performed by continuously measuring the pH of water exposed to powder slag. For the test 5 grams of mold powder slag melted at 1300℃ were poured into the 25℃ pure water. Fig.2 shows the results. Mold powder slag samples containing fluorine show the pH drop immediately after pouring the slag into the water, then gradually increasing and becoming alkaline. On the other hand, fluorine free sample shows the pH only increased, without the initial drop. This demonstrates the pH decrease due to the reaction (1) with the dissolution of fluorine, and then the pH increase results from the dissolution of other alkaline components. According to these experimental results, prevention of corrosion of the continuous casting machine is expected by using fluorine free mold powder.

3. 3 Regulation of drainage water

Certain regulations require the neutralizing the acid water that is generated because of Fluorine, and there is a cost involved with this process. Moreover, when drainage acid water is discharged to outside the plant, addressing to

るパウダースラグは、スラグ投入直後にpHが大きく低下して酸性となり、その後徐々に上昇しアルカリ性となった。一方、フッ素を含有しないパウダースラグはpHが低下することなく上昇した。pHの低下はフッ素の溶出による式(1)の反応によるものであり、その後のpH上昇はアルカリ成分の溶出によるものと考えられる。本実験結果からノンフッ素パウダーを使用すると連铸機腐食の抑制が期待できる。

3. 3 排水

フッ素が溶出し酸性となった二次冷却水を中和するための薬剤処理コストがかかる。冷却水を工場外に排出する際には、排水中フッ素濃度の環境規制をクリアする必要がある。特にフッ素排出基準が厳しい国、地域では、ノンフッ素パウダーのニーズが強い。

4. ノンフッ素化手法

フッ素はモールドパウダーの粘度を低下させる効果があるが、他の特性を考慮せずに粘度を低下させるだけであればフッ素と同様に低粘度化効果のあるCaO, Na₂O, Li₂O等の増量でノンフッ素化が可能である。

しかしながら、ノンフッ素パウダーはCuspidineがスラグフィルム中に晶出しないため、代わりに抜熱を制御する方法が必要である。フッ素を無添加としたモールドパウダー組成ではDicalcium silicate (Ca₂SiO₄), Wollastonite (CaSiO₃), Gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), Na₆SiCaO₆等の結晶鉱物が生成しやすくなる。これらの結晶鉱物はCuspidineと比べて、強く不均一に晶出することから、抜熱制御が難しく、潤滑性も不安定となりやすい。そこで、これらの結晶が強く生成するのを抑制するため、ガラス化傾向を強くするSiO₂, Al₂O₃, B₂O₃の増量、もしくは結晶成長を抑制する高粘度化が有効である。

ブルーム、ビレット、ビームブランク铸造用モールドパウダーは、低CaO/SiO₂組成とし、1.0Pa・s以上の高粘度にすることによってノンフッ素化が可能である。高粘度にするとパウダー消費量が少なくなるが、ガラス質のスラグフィルムを形成させることで、潤滑性に優れる。また、高粘度化することにより、スラグフィルムがガラス質であって

the environmental impact is needed. There is an especially high need for fluorine free mold powder in areas where the environmental regulations are more severe.

4. Method of Fluorine Elimination from Mold Powder

It is possible to use other components including CaO, Na₂O, Li₂O, and so on, instead of fluorine to just control the viscosity. This can be done if consideration of other characteristics is unnecessary.

However, fluorine free mold powder does not crystalize Cuspidine. Therefore, forming a replacement for Cuspidine to control the heat removal should be needed. The absence of fluorine is likely to generate other crystals such as Dicalcium silicate (Ca₂SiO₄), Wollastonite (CaSiO₃), Gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), Na₆SiCaO₆, and so on. These crystals tend to form a high amount of crystal in the solidified slag and the formation is uneven when compared with Cuspidine. Thus, it is difficult to maintain the heat removal control and lubrication with them. Enhancing the glassy phase or increasing the viscosity for suppression of the crystal growth with increased SiO₂, Al₂O₃ and B₂O₃ are important methods for achieving stable casting operations.

Fluorine free mold powder development has been achieved in bloom, billet and beam blank castings by designing low basicity and high viscosity greater than 1.0Pa・s. When the slag viscosity increases, the powder consumption is reduced, but it is superior in lubricity by forming a glassy slag film. In addition, as shown in Fig. 3, the heat removal is reduced by using high viscosity powder even though a glassy slag film, and it results in preventing surface cracking.

It is possible to design a Fluorine free mold powder for slab casting (other than medium carbon and peritectic grades) using the addition of B₂O₃ to suppress crystal growing even if the viscosity is low. Low carbon, ultra-low carbon,

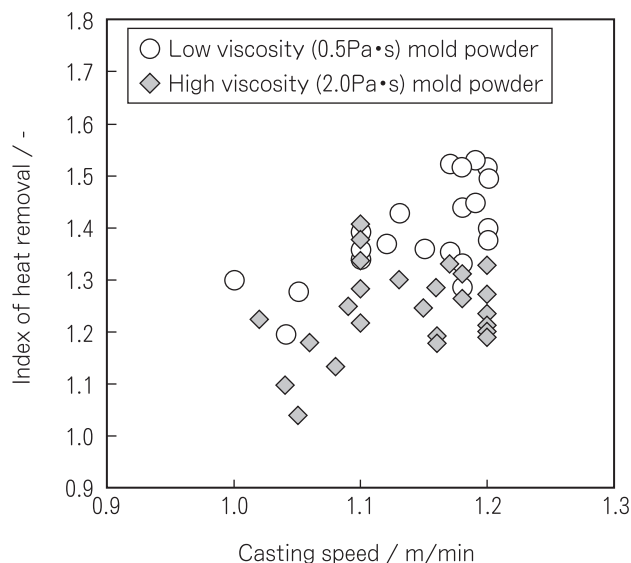


Fig. 3 Reduce heat removal when using high viscosity mold powder.

もFig.3に示すようにモールド内の抜熱が低下し、铸片割れの防止が可能である。

中炭鋼を除くスラブ铸造用モールドパウダーは、低粘度でも B_2O_3 添加等によって結晶成長を抑制することによってノンフッ素化が可能である。低炭、極低炭、高炭鋼は、中炭鋼ほど铸片の割れ感受性が高くないことから、比較的抜熱が高いモールドパウダーが使用されている。そこで、 B_2O_3 添加等によって、従来使用されているフッ素が添加されたモールドパウダーの粘度、結晶化温度などの特性に近いノンフッ素パウダーが設計可能となる。

スラブ中炭鋼用モールドパウダーのノンフッ素化は現状では困難であり、実用化されていない。中炭鋼は铸片の割れ感受性が高い上に、スラブはビレット、ブルーム、ビームブランクよりもモールドサイズが大きいことから铸片が割れやすい。そのため従来使用されているスラブ中炭鋼用モールドパウダーは低粘度としてCuspidine結晶を発達させ均一・緩冷却して铸片割れを抑制している。しかし、現状ではCuspidineに代わる均一抜熱特性に優れた結晶鉱物はない。スラブ中炭鋼用ノンフッ素パウダーの実用化のためには、Cuspidineに代わる抜熱制御技術の開発が必要であり、今後の課題となっている。

and high carbon grades have been using relatively high heat removal type mold powders because of lower crack sensitivity as compared with medium carbon grades. Therefore, Fluorine free mold powders can be designed with a B_2O_3 addition that will have similar viscosity and crystallization temperature properties as a conventional type containing Fluorine.

Fluorine free mold powder for medium carbon peritectic grades on slab casting has not been put in practical use yet due to their difficult nature. This is because these grades are more likely to experience slab cracking, and the slab mold cross-section area is much larger than that of billet, bloom, and beam blank molds. Conventional mold powder for medium carbon grades are low viscosity type and have been aimed to prevent cracking by softer and uniform heat removal with enhanced Cuspidine crystal formation in slag film. However, an alternative crystal to Cuspidine which has excellent heat removal properties has not been found as it stands. Practical application of fluorine free powder for the medium carbon grades with an alternative to Cuspidine will be part of future powder development.

5. Actual Casting Results on Fluorine Free Mold Powders

Table 1 shows examples of newly developed Fluorine free mold powder for low carbon slab casting and bloom casting.

Fluorine free mold powders for the slab caster have been designed as a glassy type that has viscosity and crystallization temperature properties equal to conventional Fluorine type powders. Stable casting without any issues has been realized.

The new fluorine free high viscosity ($>1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) mold powders for small size mold have been in wide practical use. The high viscosity product can provide many benefits including improved slab surface quality, reduced erosion in the slag line of SEN, reduction of mold powder

Table 1 Typical property of fluorine free mold powder

	Mold powder A	Mold powder B
Chemical composition / %		
SiO ₂	34	39
CaO	32	27
F	0	0
Na ₂ O	10	2
B ₂ O ₃	4	0
CaO/SiO ₂	0.9	0.7
Softening temperature / °C	1065	1120
Viscosity at 1300 °C / Pa·s	0.4	1.3
Crystallization temperature / °C	1060	-
Application	Slab low carbon steel	Bloom

5. ノンフッ素パウダーの実機 casting 使用結果

スラブ低炭用とブルーム用のノンフッ素パウダーの例をTable 1に示す。

スラブ低炭用には一般のフッ素添加モールドパウダーと同等の粘度，結晶化温度に設定し，ガラス質のスラグフィルムとすることで安定して問題なく casting されている。

小断面用には1.0Pa・s以上の高粘度のノンフッ素パウダーが多数実用化されており， casting 表面品質向上，浸漬ノズル溶損低減，パウダー原単位低減，排水処理費用削減などの効果が得られている。

6. 結言

排水中のフッ素濃度規制クリア，連 casting 機腐食低減，浸漬ノズルの溶損低減を目的としたノンフッ素パウダーのニーズがある。 casting 片割れが発生しやすいスラブ中炭鋼用モールドパウダーのフッ素を少なくするのは現時点では難しいが，それ以外のスラブ低炭，極低炭，高炭鋼や，ブルーム，ビレット，ビームブランクなどの多くの用途ではノンフッ素化が可能であり，一部で実用化されている。

今後もノンフッ素化のニーズに対応したモールドパウダーを開発していく。

consumption, reduction of discharging water treatment cost, and so on.

6. Conclusion

There is a demand for the development of fluorine free mold powder to address environmental regulations, reduce the corrosion of casting facility, and reduce the slag line erosion in the SEN. It is difficult to remove the fluorine from mold powder for the slab casting medium carbon and peritectic grades due to surface crack issues. However, other various uses including slab casting (low carbon, ultra-low carbon, and high carbon grades), bloom, billet, and beam blank casting have been successfully using the newly developed Fluorine free mold powders.

In the future, fluorine free mold powder development will continue in order to meet the needs of continuous casting facilities.

References

- 1) K. Ichikawa, A. Morita, Y. Kawabe : Shinagawa Technical Report, [36] 99-108 (1993).
- 2) T. Imaoka, Y. Iwamoto : Shinagawa Technical Report, [55] 21-30 (2012).
- 3) T. Ikemoto, K. Sawano, S. Ozawa, K. Hirabayashi : CAMP-ISIJ, **10** [1] 178 (1997).