

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

保温性に優れた顆粒タイプの 発熱型モールドパウダー

Granulated Exothermic Mold Powder with
Excellent Insulation Properties

岩 本 行 正
Yukimasa IWAMOTO

Jim GILMORE

伊 藤 純 哉
Junya ITO

岡 田 正 典
Masanori OKADA

品川技報

解説 ON FRONT COVER

保温性に優れた顆粒タイプの発熱型モールドパウダー

Granulated Exothermic Mold Powder with Excellent Insulation Properties

岩 本 行 正^{*1}
Yukimasa IWAMOTO

伊 藤 純 哉^{*2}
Junya Ito

Jim GILMORE^{*3}

岡 田 正 典^{*3}
Masanori OKADA

要 旨

連続鋳造において、低炭・極低炭素鋼の気泡欠陥、介在物欠陥の低減や、中炭素鋼の鋳片表面割れの抑制のためにはモールドパウダーの保温性の向上が効果的である。粉末タイプのモールドパウダーは顆粒タイプよりも保温性に優れ鋼品質も良好であるが、顆粒タイプのモールドパウダーに金属を添加して発熱性を付与させることで粉末タイプと同等の保温性とし、鋼品質を向上させることが可能である。

Abstract

In continuous casting of steel, improving the insulation property of the mold powder is effective to reduce gas bubble and inclusion defects on low carbon and ultra-low carbon steel grades. Similarly, increased insulation value can reduce surface cracking of cast slab on medium carbon and peritectic grades. Fine type mold powder has inherently higher heat insulation property than granulated type, and therefore provides better steel quality. Here we see by increasing the insulation property of granules by the addition of exothermic, metal raw materials, that it is possible to improve steel quality compared to steel produced with fine type powders.

1. 緒言

鋼の連続鋳造に使用されるモールドパウダーの役割として、凝固シェルの潤滑、抜熱制御等と共に、溶鋼表面の保温がある。溶鋼表面が著しく冷えるとディッケルが発生し、操業が不安定となり鋼品質も大幅に悪化する。ディッケルが発生するほどではなくても、モールドパウダーの保温性は、低炭素鋼、極低炭素鋼の鋼品質を改善する上で重

1. Introduction

Along with lubrication between mold wall and solidified shell, heat removal control, etc., a critical role of mold powder used for continuous casting of steel is heat insulation of the molten steel surface. When the molten steel surface is excessively cooled, the surface can become frozen, causing unstable operation. Freezing

*1 技術研究所 第3研究部 部長 General Manager, 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,

*3 Technical Manager, Shinagawa Advanced Materials Americas, Inc.

要な役割を果たすとされている。さらに中炭素鋼においても保温性を強化することで鋼品質の向上が得られる場合がある。

本報告では、モールドパウダーの保温性向上による鋼品質の向上理由と、モールドパウダーによって保温性を高める方法について述べる。その上で、金属を添加した顆粒タイプの発熱型モールドパウダーの効果について説明する。

2. 保温性向上による鋼品質向上

低炭、極低炭素鋼で問題となりやすい欠陥は、圧延工程で生ずるヘゲ、スリバー、フクレである。これらは铸片表層下の介在物、気泡が原因であり、溶鋼中のアルミナ等の脱酸生成物、巻き込まれたパウダースラグや、アルゴン等の気泡が溶鋼中を浮上する際、Fig.1に示すようにメニスカス部に形成される爪状の初期凝固シェルに補足された結果生ずると考えられる^{1,2)}。特に極低炭素鋼は中炭素鋼と比較して爪状凝固シェルを形成し易いとされる³⁻⁵⁾。爪状の初期凝固シェルの形成は、メニスカス部の溶鋼温度の低下に起因するものである。

中炭素鋼は凝固直後の δ/γ 変態に伴う収縮による初期凝固シェル厚みの不均一が原因となって铸片表面に縦割れが発生し易い⁶⁾。その防止のためには凝固シェルの緩冷却化が有効であり、特に凝固の起点となるメニスカス部の緩冷却化が重要である。

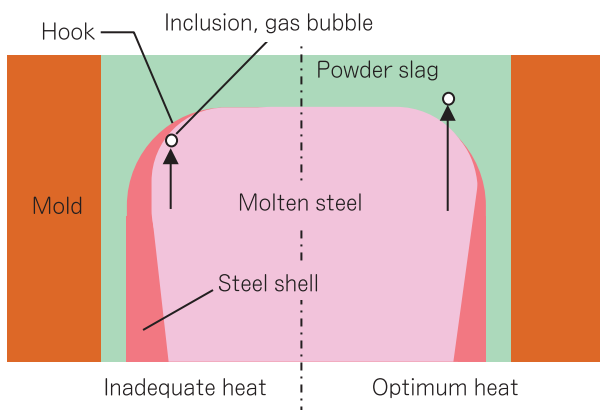


Fig. 1 Image of nail shapes steel shell (Hook) formation and inclusions and bubble trapping at meniscus.

will also have a significant negative affect the steel quality.

An increase in the thermal insulation property of mold powder is believed to play an important role in improving the steel quality of low carbon and ultra-low carbon steel grades, even if there is already enough insulation to prevent freezing. Additionally, there are cases where mold powder with enhanced insulation has improved the steel quality on medium carbon and peritectic grades.

This report describes the reasons that increased insulation property of the mold powder can result in a steel quality improvement and will describe the method to enhance insulation.

2. Improvement of Steel Quality by Enhancement of Heat Insulation

Typical defects in low carbon and ultra-low carbon steels are scums, slivers, and blisters which occur in the rolling process. These are caused by inclusions and gas bubbles under the surface layer of the cast strand steel. These defects are considered to be caused by entrapped inclusions such as de-oxidation products including alumina, entrapped mold powder slag and argon gas bubbles that are trapped by the meniscus hook due to excess solidification of the solidifying shell as shown in Figure 1^{1,2)}.

Ultra-low carbon steel grades are especially prone to hook formation compared to medium carbon steel³⁻⁵⁾. It arises from low molten steel temperature at the meniscus area.

Medium carbon steel and peritectic grades tend to have longitudinal cracking issues on the strand surface. This is due to uneven initial solidification shell thickness caused by high shrinkage accompanying δ/γ phase transformation after solidification⁶⁾.

In order to prevent the cracking, softer

メニスカス部の溶鋼温度を高く保つためには、浸漬ノズルの吐出孔形状、電磁攪拌、アルゴンガス吹き込みに等によるモールド内溶鋼流動の改善によるメニスカス部への熱供給が有効である。メニスカスを緩冷却化するモールドパウダーとしては、モールド側への伝熱を低下させるために高塩基度・高結晶化温度のモールドパウダーを使用することと、上方への熱放散を抑制するために保温性に優れたモールドパウダーを使用することが効果的である。

3. 保温性に影響を及ぼすモールドパウダー因子

実铸造において、モールドパウダーによる溶鋼表面の保温性を高めるためには、①モールドパウダー層を厚くする、②顆粒ではなく粉末タイプとする、③パウダー消費量を減らす、④吸熱反応する原料の使用を抑える、⑤カーボン添加量を増やす、⑥金属を添加する等の方法がある。それぞれについて以下に説明する。

①モールドパウダー層を厚くする

溶融前の原パウダー層は保温効果を持つ。原パウダー層が薄く、溶融したパウダースラグが見えると溶鋼からの熱放散が大きい、保温性を高めるためにはパウダー投入量を多くしてパウダー層を厚くすればよい。

②顆粒ではなく粉末タイプにする

粉末タイプのモールドパウダーは発塵により作業環境を悪化させるため、顆粒タイプが使用される。しかし顆粒タイプの保温性は粉末タイプよりも劣る。中空球状であるスプレー顆粒は低かさ比重であることから保温性に優れるイメージがあるが、実際には逆である。その理由は、Fig.2に示すように、球状であるスプレー顆粒は粉末よりも粒子間の連続的な空隙が大きいことにより通気性が高いためである⁷⁾。極低炭素鋼などの铸件表面品質は顆粒パウダーよりも保温性に優れた粉末パウダーの方が良好である事例が多い。

③パウダー消費量を減らす

モールドパウダーは溶鋼から熱を受けて溶融するため、消費量が多いパウダーは溶鋼から奪う熱量も多く、溶鋼表面を冷やす。従って粘度が低す

cooling of the solidified shell is effective, in particular, for the meniscus area where solidification is initiated. Maintaining higher molten steel temperature at the meniscus area requires sufficient heat supply to the area. The improvement of molten steel flow pattern with optimized port design of the submerged entry nozzle, use of electromagnetic stirring, sufficient argon gas blowing, and so on, are all effective approaches.

When lower heat removal at the meniscus area is needed, it is effective to use a mold powder with high basicity and high crystallization temperature in order to reduce the heat transfer to the mold side along with to use a mold powder having excellent heat insulation property for reduce heat loss upwards.

3. Factors Influencing Mold Powder Heat Insulation

In actual casting process, there are some methods to enhance the heat insulation of the molten steel surface in the mold powder that are 1) Increasing un-melted mold powder layer thickness, 2) Use fine powder type rather than granulated type, 3) Reducing the mold powder consumption, 4) Reducing the amount of raw materials having endothermic reaction during melting, 5) Increasing the amount of carbon material, and 6) Adding a metallic materials for exothermicity. Details of these are described in following.

1) Increasing un-melted mold powder layer thickness

The un-melted mold powder layer provides heat insulation. When the un-melted mold powder layer becomes thin and the molten powder slag is exposed, the heat losses from the molten steel become large. Maintaining sufficient un-melted mold powder thickness is effective in increasing the heat insulation.

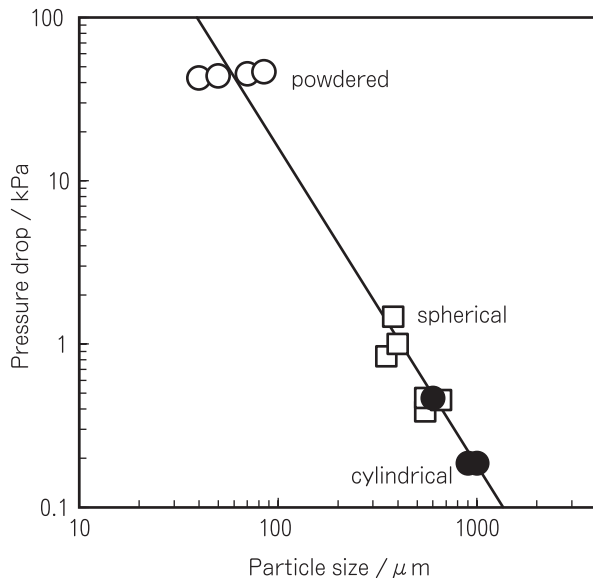


Fig. 2 Influence of particle size on pressure drop of gas flow in the unmelted mold powder layer.⁷⁾

ぎて消費量が過剰なパウダーは、保温性の面からは好ましくない。

④吸熱反応する原料の使用を控える

モールドパウダーの溶融過程で吸熱反応を起こす原料を使用すると保温性を悪化させる。例えば、モールドパウダーの主成分であるCaO原料として炭酸カルシウムを使用すると、炭酸カルシウムは900℃前後で分解してCO₂ガスを発生するときの反応は吸熱である。従って、CaO原料としては炭酸カルシウム以外の原料を使用するのが好ましい。

⑤カーボン添加量を増やす

モールドパウダーの溶融速度調整のために添加しているカーボンは、溶融過程で酸化・消失するが、その時の発熱により保温性が向上する。ただし、カーボンを過剰に添加するとモールドパウダーの溶融速度が遅くなりすぎることから、モールドパウダー溶融層の厚みを適正に確保するためにはカーボンの添加量を増やすには限界がある。極低炭素鋼用モールドパウダーについては、溶鋼への浸炭を嫌うため、カーボン添加量は特に制限される。

2) Use fine powder type rather than granulated type

Granulated type mold powder is often preferred because fine type creates a dusty working environment. However, the heat insulation of granulated type is typically inferior to that of fine type. The spray dried granule, which are hollow spherical, is often assumed to have excellent heat insulation property because of their low bulk density. However, it has been shown that the opposite is in fact true. This is explained by the higher permeability of spray dried granules due to the larger continuous pores between the granule particles compared to the fine type, as shown in Figure 2⁷⁾. There are many cases, especially for ultra-low carbon grades, in which the use of fine type powders with better heat insulation result in improved steel surface quality compared to using conventional granules.

3) Reducing the mold powder consumption

The mold powder is melted by getting heat from the molten steel in the mold. Consequently the mold powder draws a lot of heat from the molten steel, which has the effect to cool the molten steel surface. Thus, excessive consumption mold powder which has too low molten slag viscosity, is detrimental with regard to heat insulation property.

4) Reduction of raw materials which have endothermic reaction during melting

When raw materials which show an endothermic reaction during the melting process are a part of the mold powder, heat insulation is decreased. For example, when calcium carbonate is used as a CaO source, which is one of main components of mold powder, an endothermic reaction happens by decomposition of calcium carbonate at around 900 °C with generating CO₂ gas. Thus, it is preferable to use a raw material other than calcium carbonate

⑥金属を添加する

モールドパウダーに金属とその酸化剤を添加して、熔融過程で金属を酸化発熱反応させることで保温性を高めたパウダーがある⁸⁾。金属は少量で発熱効果が高く、カーボン添加量を増やした時に問題となるモールドパウダーの熔融遅れ、溶鋼中への浸炭も無い。特に鑄造開始時は、モールド内が冷えていることからディッケルの防止やボトム鑄片の品質向上のため金属を添加した発熱型フロントパウダーが一般的に使用されている。さらに本体用としても金属を添加した発熱型パウダーがある。ただし、顆粒タイプのモールドパウダーに金属を添加すると、造粒工程において水を添加するため、金属と水が反応して水素ガスを発生する問題がある。当社では、金属と水の接触による水素ガスの発生を抑制する独自の方法により、金属を添加した発熱型顆粒タイプモールドパウダーを実用化している。

4. 実験

4. 1 発熱性実験

金属添加によるモールドパウダーの発熱効果を評価するため、Fig.3に示す実験装置で、金属を2.0%添加して発熱させた中空スプレー顆粒パウダーと無添加で化学成分が同一の発熱しない中空スプレー顆粒パウダーを1000℃急加熱した時のサ

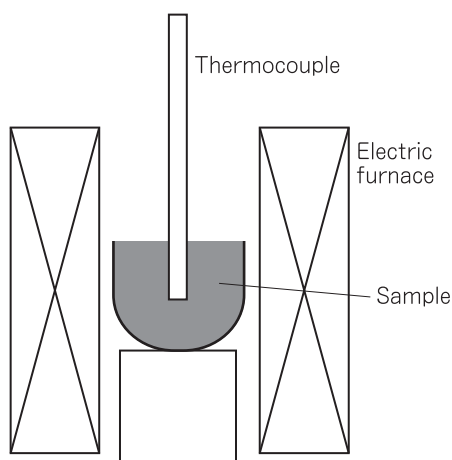


Fig. 3 Experimental equipment of exothermic reaction.

as the CaO source in the viewpoint of thermal insulation.

5) Increasing the amount of carbon addition

Free carbon is added to mold powder to control the melting rate. The carbon is oxidized and dissipates during the melting process. This process yields heat insulation by heat generation. However, the melting rate of the mold powder becomes too slow when free carbon amount is excessive. Therefore, there is a limit on the amount of free carbon that can be added. Additionally, with mold powder for ultra-low carbon steel grades, free carbon additions to the mold powder are further limited to minimize carburization of the molten steel.

6) Adding metallic materials for exothermicity

Exothermic type mold powders, containing a metallic raw material and oxidizing agents to generate heat, have been developed⁸⁾.

Oxidation of metallic materials can provide high heat generation even with a small amount added. In this case there is no negative impact such as a decrease in the melting rate of the mold powder or carbon pick up into the molten steel that we can expect when adding a high amount of free carbon.

Especially at the start of cast, an exothermic type starter mold powder containing metallic additions has been widely adopted for the prevention of freezing of the molten steel surface and for improving the initial steel quality by helping to overcome the fact that the inside of the mold is cold at the start of casting. In addition, exothermic type running mold powder has also been put to practical use.

However, there is an inherent problem in granulating exothermic type mold powder containing metallic materials in the production process. Hydrogen gas is generated by the reaction between metallic materials and the water used in granulation process. We have developed

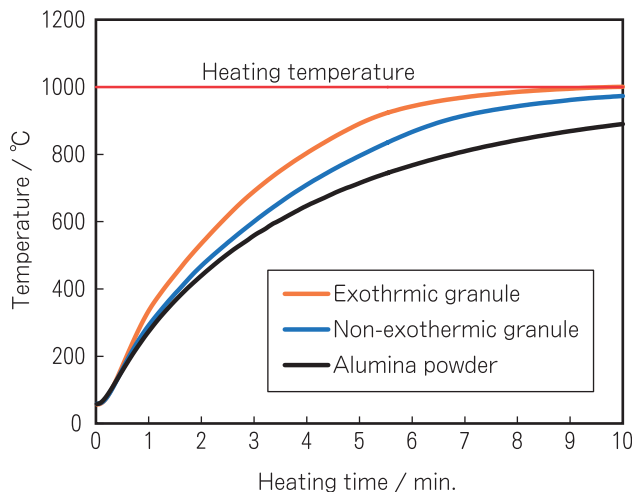


Fig. 4 Effect of metal addition on exothermic reaction.

ンプル中心部分の温度を測定した。その結果をFig.4に示すが、金属を2.0%添加するとパウダーの温度上昇が速いことから、金属の酸化反応によって発熱することを確認できる。

4. 2 保温性実験

モールドパウダーの保温性を評価するために次の実験を行った。高周波誘導炉で内径15cmのマグネシアカーボンルツボに溶銑を約20kg溶解した。溶銑温度が1500℃で安定するように高周波誘導炉の出力を一定としたまま、溶銑上にモールドパウダーを400g投入した。溶銑温度の測定は、15秒毎に光ファイバー式放射温度計を溶銑表面から2cm深さまで瞬時に浸漬した時に示した最大温度を記録した。評価試験を行ったモールドパウダーは、化学成分が同一で熔融速度も同等の①金属無添加の粉末パウダー、②金属無添加の中空スプレー顆粒パウダー、③金属を2.0%添加した中空スプレー顆粒パウダーの三種類とした。

実験結果をFig.5に示す。熔融状況は粉末と顆粒で異なるが、顆粒に金属を添加の有無による違いは殆ど認められなかった。粉末パウダーを投入すると溶銑温度は低下することなく上昇したが、金属無添加の顆粒パウダーは投入直後に溶銑温度が低下し、その後もほとんど温度が上昇しなかったことから保温性が悪いといえる。金属を添加した発熱顆粒パウダーも投入直後に一旦溶銑温度が低

a unique method of granulation of exothermic mold powder in which we suppress the generation of hydrogen gas from the added metallic material.

4. Experiments

4. 1 Exothermicity

The test apparatus shown in Figure 3 was used to evaluate exothermicity of the mold powder with metallic addition. In the test, the center position temperature of the sample was measured continuously by thermocouple when heating rapidly using a 1000 °C furnace. Both “exothermic granule” samples and “non-exothermic granule” samples evaluated had the same chemistry and same hollow spray dried form.

The results are shown in Figure 4. It was confirmed that the “exothermic granule” sample which included a 2.0 % addition of metallic material generated heat by the oxidation reaction of metallics as seen by the temperature increase being much faster than that of “non-exothermic granule” sample.

4. 2 Heat insulation property

The following experiment was conducted to evaluate the heat insulation property of the mold powder. Approximately 20 kg of pig iron was melted in a magnesia-carbon crucible having an inner diameter of 15 cm in a high frequency induction furnace. The output of the high frequency induction furnace remained constant to stabilize the molten iron temperature at 1500 °C. Then 400 g of mold powder sample was put onto the molten iron surface. The temperature was recorded when the fiber optic radiation thermometer was submerged instantaneously from the molten iron surface to a depth of 2 cm every 15 seconds.

The three types of mold powders used for the test had the same chemistry and melting

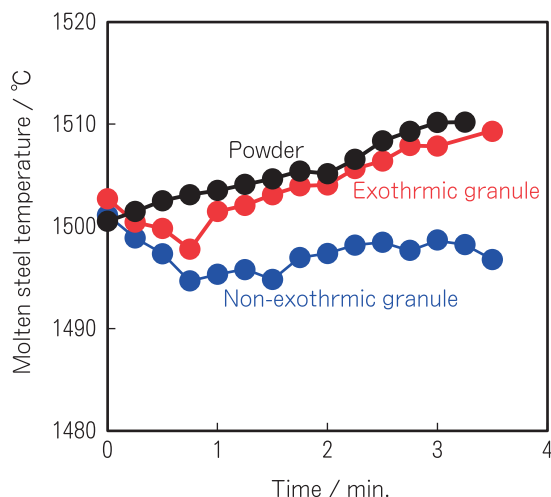


Fig. 5 Test result of insulation.

下したものの、直ちに金属の発熱効果により溶銑温度が上昇し、粉末と同等の温度となった。従って金属を添加した発熱顆粒パウダーは粉末パウダーと同等の保温性であるといえる。

5. 実機 casting 結果

発熱型顆粒タイプの本体用モールドパウダーの実機 casting での使用結果について、代表例を以下に述べる。

5. 1 A製鉄所

- ・モールドタイプ：スラブ
- ・鋼種：極低炭素鋼
- ・ casting 速度：1.2m/min

従来品は金属無添加の顆粒パウダーであったものを、金属を添加した発熱型顆粒パウダーを使用した。Fig.6にコイル品質を示す。極低炭素鋼であることから、従来品はカーボンピックアップ防止のため低フリーカーボン量であり、カーボンによる十分な発熱が得られなかったが、金属添加の発熱顆粒パウダーはカーボンの規格範囲を満足しつつ、コイル品質が向上した。

5. 2 B製鉄所

- ・モールドタイプ：スラブ
- ・鋼種：極低炭素鋼
- ・ casting 速度：1.0～1.4m/min

rate. The differences of samples were only form and/or exothermicity; 1) Fine powder type, 2) Hollow spray dried granule without metallic materials, and 3) Hollow spray dried granule containing 2.0 % of metallic material.

The experimental results are shown in Figure 5.

Although the melting behavior was different between fine type sample and granulated type samples, no difference was shown by the metallic material existence between the granulated samples.

When the fine type powder was put onto the molten iron surface, the molten iron temperature was increased. On the other hand, the non-exothermic granulated sample showed an immediate temperature drop after the application and the temperature did not increase appreciably afterwards. It suggests that the heat insulation property of granulated type was worse than that of the fine type.

The result of exothermic granulated type showed that although the molten metal temperature dropped immediately after application, the temperature increased as a result of exothermic reaction and the temperature eventually reached close to that of the fine type. Therefore, it can be concluded that the exothermic granulated type mold powder has a comparable heat insulation property to the fine type.

5. Actual Casting Results

Four examples of running granulated exothermic mold powder in actual casting are shown below:

5. 1 A steel works

- ・Mold Type : Slab
- ・Steel Grade : Ultra-Low Carbon Steel
- ・Casting Speed : 1.2 m/min

Granulated exothermic mold powder replaced a conventional granule powder which didn't

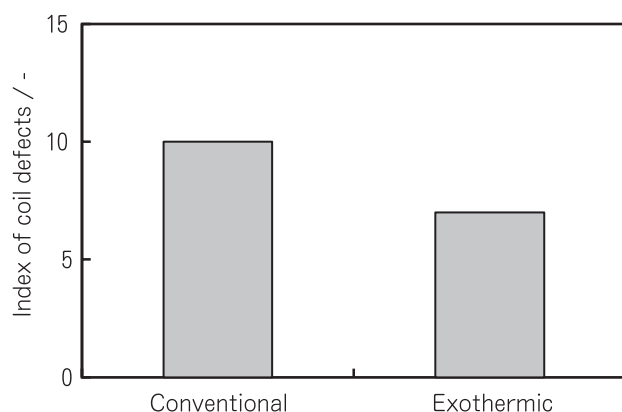


Fig. 6 Coil Quality at Caster A.

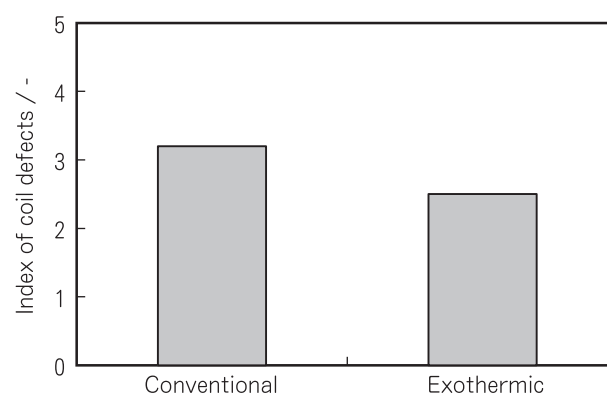


Fig. 7 Coil Quality at Caster B.

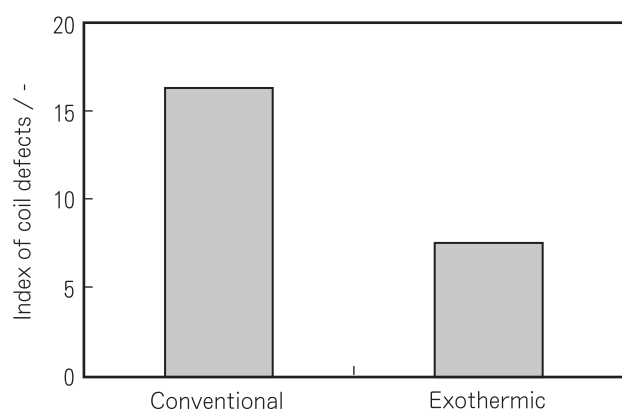


Fig. 8 Coil Quality at Caster C.

従来品は金属無添加の顆粒であり、ノロカミが問題となっていたため保温性の向上を目的として金属を添加した発熱型顆粒パウダーをテストした。結果はFig.7に示すように铸片へのノロカミが減少し良好な結果が得られた。また、従来品では溶融スラグ層が薄い問題があったが、改良品は溶融を速くして適正な溶融スラグ厚みを確保することができた。

5. 3 C製鉄所

- ・ モールドタイプ：スラブ
- ・ 鋼種：低炭素鋼
- ・ 铸造速度：1.2～1.4m/min

従来品は金属無添加の顆粒品であったものを、改良品は金属を添加した発熱顆粒品とし、さらにパウダースラグ巻き込み防止のため高粘度化した。Fig.8にコイル品質を示すように、発熱化によ

contain metallic material. Steel coil quality result is shown in Figure 6.

Since this application was an ultra-low carbon steel, the conventional product had limited free carbon content for prevention of carbon pick up issues. Consequently, sufficient heat insulation could not be obtained.

The granulated exothermic mold powder has improved coil quality while maintaining the low pickup of carbon in the steel.

5. 2 B steel works

- ・ Mold Type: Slab
- ・ Steel Grade: Ultra Low Carbon Silicon steel
- ・ Casting Speed: 1.0～1.4 m/min

Granulated exothermic mold powder trial was conducted to solve scum issues that was experienced using a conventional non-exothermic granule.

As shown in Figure 7, the index of coil defects that are caused by scum issues was decreased.

Additionally, the problem of the molten slag layer thickness being insufficient with the conventional product was solved with the granulated exothermic mold powder able to ensure sufficient molten slag thickness by controlling the melting rate.

5. 3 C steel works

- ・ Mold Type: Slab
- ・ Steel Grade: Low Carbon Steel

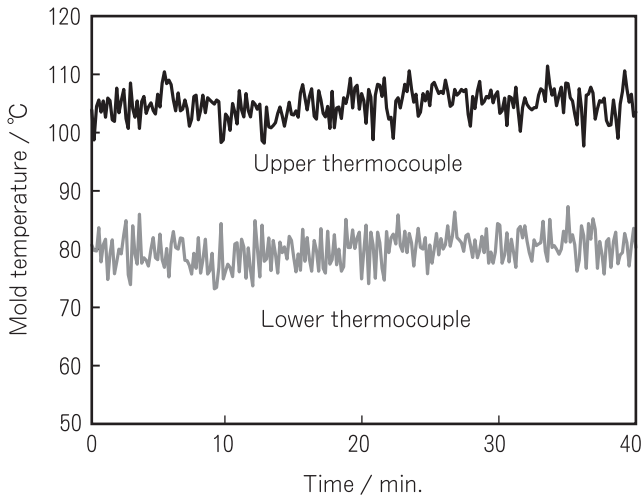


Fig. 9 Mold temperature of conventional powder.

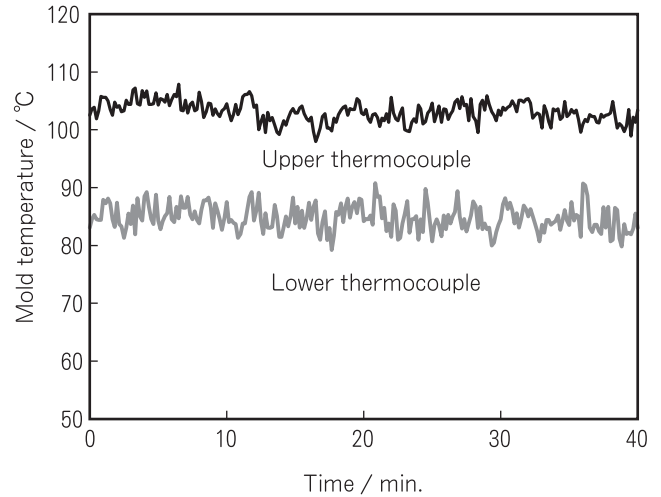


Fig. 10 Mold temperature of exothermic powder.

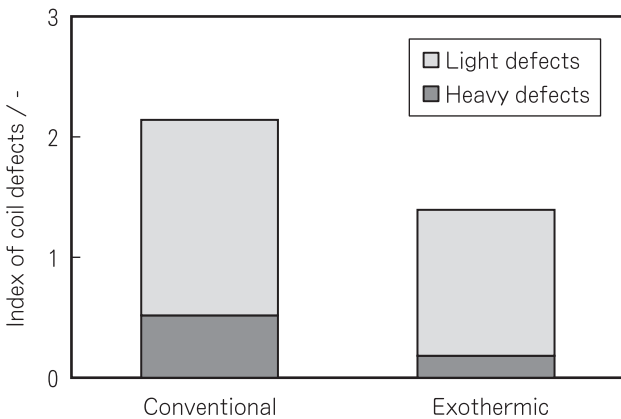


Fig. 11 Coil Quality at Caster D.

る保温性向上と高粘度化の効果によりコイル品質が向上した。

5. 4 D製鉄所

- ・ モールドタイプ：スラブ
- ・ 鋼種：中炭素鋼
- ・ 鋳造速度：0.9～1.2m/min

中炭素鋼の鋳造においても、従来の金属無添加顆粒品に代えて、発熱顆粒パウダーの適用による湯面の保温強化を試みた。その結果、モールド銅板温度が安定化し (Fig.9, 10)、コイル品質も向上した (Fig.11)。これは、湯面の保温強化によってメニスカス位置の凝固シェルが均一な厚みで生成した後、その均一性を保持しながら凝固シェルが成長することでモールド銅板温度が安定化し、鋳

- ・ Casting Speed: 1.2～1.4 m/min

Conventional mold powder was modified to a granulated exothermic type with higher viscosity for prevention of mold powder entrapment. As shown in Figure 8, the steel coil quality improved because of both improved heat insulation and the higher viscosity.

5. 4 D steel works

- ・ Mold Type : Slab
- ・ Steel Grade : Medium Carbon Steel
- ・ Casting Speed : 0.9～1.2 m/min

In the casting of medium carbon steel grade, enhanced heat insulation for the molten steel surface has been evaluated by the application of exothermic granule powder in place of the conventional non-exothermic powder.

The result was that the mold copper plate temperature fluctuation was stabilized as shown in Figure 9 and 10, and the coil quality also improved as shown in Figure 11.

It is surmised that solidified shell at the meniscus area was formed uniformly by high heat insulation on the molten metal surface. The uniform solidified shell growth resulted in stabilized mold copper plate temperature which contributed to decreasing defects caused by

片の微細割れ起因の欠陥が減少したためと考えられる。

6. 結言

安定鑄造と鋼品質の向上のためのモールドパウダーの役割の一つとして、溶鋼表面の保温がある。顆粒パウダーは粉末パウダーよりも保温に劣ることから、その欠点を補うため当社では顆粒パウダーに金属を添加した発熱パウダーを製造している。顆粒タイプの発熱モールドパウダーは各所で鋼品質が向上し、好評に工程使用されている。

fine cracking on the cast strand surface.

6. Conclusion

Heat insulation of molten steel surface is a critical requirement of mold powder for stable casting and improved steel quality. Because the insulation property of conventional granulated mold powder is worse than fine type powder, we have developed and manufactured granulated exothermic mold powders which contain metallic materials. These are shown to overcome the disadvantage of conventional granulated type powder. Application of exothermic spray dried type mold powder has improved the steel quality at several casters.

References

- 1) H. Yasunaka, R. Yamanaka, T. Inoue and T. Saito : Tetsu-to-Hagane, **81**, [5] (1995).
- 2) Y. Awajiya et. al : CAMP-ISIJ, **17**, [107] (2004).
- 3) M. Suzuki et. al : CAMP-ISIJ, **11**, [42] (1998).
- 4) H. Yamamura et. al : CAMP-ISIJ, **11**, [45] (1998).
- 5) T. Kajitani, H. Esaka, M. Wakoh, H. Misumi, and S. Ogibayashi : Tetsu-to-Hagane, **81**, [11] (1995).
- 6) Y. Sugitani and M. Nakamura : Tetsu-to-Hagane, **65** [1] 42-51 (1979).
- 7) H. Nakato, T. Nozaki, H. Nisikawa and K. Sorimachi : Tetsu-to-Hagane, **74**, [7] (1988).
- 8) K. Ichikawa, O. Nomura and A. Morita : Shinagawa Technical Report, [34], (1991).