

技術報告

鋼塊の表面欠陥に及ぼす鋳型塗料の影響

和田 忠 義*・本 田 正 治*²

Effect of Mould Coatings on the Surface Defects in Ingots

Tadayoshi WADA and Masaji HONDA

Synopsis :

This work was carried out to obtain the information on the function of mould coatings most necessary to reduce surface defects in ingots.

Thermobalance and differential thermal analyses and small scale casting experiments were carried out so that splash boxes and splash like scabs could be related to the thermal decomposition temperature of mould coatings.

It is concluded that water soluble resin coatings cause so called rolling reaction of hot metal at the first stage of pouring and promote a smooth hot metal rise in the moulds and ingot surfaces appear to be the best. Coal tar and graphite of low and high thermal decomposition temperature are the causes of many surface defects in ingots.

Key words: ingot making; mould coating; surface defect; low carbon steel; quality control; splash box; scab; water soluble resin; thermal decomposition temperature.

1. 緒 言

従来、鋼塊を均熱、分塊圧延し、冷却後鋼片の表面疵を手入れした後、加熱、熱間圧延されていたが、近年省エネルギーおよび省工程を目的として、分塊圧延直後、鋼片表面をホットスカーフィングで疵を手入れした後加熱炉に装入することなく直ちに熱間圧延するいわゆる直接圧延法やホットスカーフィング後の鋼片温度がやや低い場合、直ちに、加熱炉に短時間装入後熱間圧延するいわゆる熱片装入法などが開発された。

これらの方法を効率よく行うためには表面欠陥の少ない鋼塊ならびに鋼片を製造することが必須条件である。

鋼塊および鋼片の表面欠陥を防止するため、これまで $[S]$ ¹⁾, $[Mn]/[S]$ ²⁾ などの化学成分、取鍋内溶鋼温度³⁾, スプラッシュ防止円筒⁴⁾ および鋳型塗料^{5)~8)} の影響など数多く研究されている。鋳型塗料は従来から黒鉛⁹⁾, コールター¹⁰⁾ などの炭素系塗料がおもに使用され、さらに、有機系塗料^{5)~7)11)} の研究も行われているが、その多くは表面欠陥の防止が不十分で、その防止機構および塗料の作用など不明な点が多い。

そこで、著者らは鋳型塗料の熱分解温度に注目して、

これまでほとんど研究されていなかった水溶性樹脂を鋳型塗料として用い、注入初期に注入流が定盤にぶつかり、鋳型壁面をはい上がって凝固したスプラッシュ・ボックスの生成に及ぼす塗料の影響を調査した⁸⁾。

2. 実験方法

2.1 供試塗料

調査した塗料を Table 1 に示す。油系ではコールターおよび重油が、無機系物質では黒鉛およびりん酸アンモニウムなどが従来から鋳型塗料としてよく使用されている。水溶性樹脂にはカルボキシ・メチル・セルロース (CMC), ポリアクリル酸アミド (PAM), ポリアクリル酸ソーダ (PANa), ポリアクリル酸 (PAA), ポリアクリル酸・ポリアクリル酸アミド共重合体 (PAA・PAM)

Table 1. Coatings used.

Classification	Coating
Oil	Coal tar, Heavy oil
Water soluble resin	CMC, PAM, PANa, PAA, PAA-PAM, PAA-PANa, PVA, HAS _t
Inorganic compound	Graphite (Gr.), $NH_4H_2PO_4$

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 1 月 13 日受付 (Received Jan. 13, 1986)

* 新日本製鉄(株)薄板研究センター (Sheet & Coil Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*2 新日本製鉄(株)堺製鉄所 (Sakai Works, Nippon Steel Corp.)

以下 PAAM と記す), ポリアクリル酸・ポリアクリル酸ソーダ共重合体 (PAA・PANa 以下 PAAN と記す), ポリビニール・アルコール (PVA) およびヒドロキシ・アルキルでんぷん (HAST) などがある。これらの塗料を刷毛ぬりに適した粘度にして用いるため, そのまま, または, 2~94% 水溶液とした。

2.2 熱天秤および示差熱分析

前記塗料の熱分解挙動を熱天秤および示差熱分析で調査した。それらの測定条件を Table 2 に示す。100°C で 30 min 乾燥した各種塗料約 5 mg を昇温速度 5°C/min で大気中加熱し, 重量および熱変化を測定した。

2.3 スプラッシュ・ボックスの形成実験

次に, 300 kg 高周波誘導溶解炉で Table 3 に示す化学成分の低炭素リムド鋼を溶製した。そして, 100 kg 鋼塊用鋳型を Fig. 1 のようにコの字型に縦割りし, 鋳型を 200°C に予熱した後その内側の左右に水溶性樹脂と黒鉛, 重油またはコールタールを 100 g/m² の割合で刷毛でぬり分けし, 乾燥後, 注入温度 1570°C, ノズル径 40 mm, 注入高さ 600 および 800 mm, 注入速度 2400 mm/min で溶鋼を取鍋から 5s 注入し, 形成したス

プラッシュ・ボックスの最高高さを測定した。なお, 取鍋の寸法は内径 450 mmφ, 高さ 650 mm, 鋳型の元の寸法は上部 120 mm×170 mm, 下部 205 mm×245 mm, 高さ 400 mm である。

さらに, 注入流の挙動は 16 ミリ高速度 (300 コマ/s) カメラで撮影し, 観察した。

2.4 100 kg 鋼塊用鋳型での注入, 凝固実験

さらに, 2.3 項と同一の条件で低炭素鋼を溶製し, 200°C に予熱後その内壁に各種鋳型塗料を 10~150 g/m² 刷毛ぬりした 100 kg 鋼塊用鋳型に注入温度 1570°C, 注入速度 2400 mm/min, ノズル径 40 mmφ および注入高さ 600 mm で上注ぎして凝固させた後, 型抜きし, 鋼塊肌の良否を目視判定した。また, 一部の鋼塊について長手方向に切断し, バフ研磨後, 鋼塊表面層の疵を観察するとともに飽和ピクルール液で腐食して, 浸炭状況を調査した。

3. 実験結果

3.1 熱天秤および示差熱分析結果

Fig. 2 に実験に供した鋳型塗料の熱天秤 (TG 曲線) および示差熱曲線 (DTA 曲線) の例を示す。黒鉛は 500°C から 850°C の広い温度範囲でゆるやかな発熱反応と重量減少が起こる。一方, PAAM は約 520°C で急激な発熱反応と重量減少が起こる。各塗料の熱天秤曲線から加熱温度と重量変化との関係をまとめて図示すると Fig. 3 になる。重油, コールタールは低温度で, CMC, PAAM および PANa は中間温度で, 黒鉛およびりん酸アンモニウムは高温で分解する。

3.2 スプラッシュ・ボックス高さの測定結果

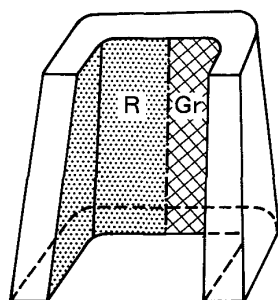
Photo. 1 は鋳型内面左側に水溶性樹脂系塗料を, 右側に黒鉛を塗布した縦割り鋳型に溶鋼を 5s 注入した時に発生したスプラッシュ・ボックスで, その最上端を矢

Table 2. Test conditions of thermobalance and differential thermal analysis.

Amount of coating	5 mg as dry state
Full scale	Weight loss; 10 mg Temp. diff.; $\pm 50 \mu\text{V}$
Heating rate	5°C/min
Chart speed	2.0 or 2.5 mm/min
Thermocouple	Pt-Pt-Rh
Standard sample	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
Atmosphere	Air

Table 3. Chemical composition of steel used (wt%).

C	Si	Mn	P	S
0.07~0.09	0.01	0.26~0.36	0.014~0.023	0.010~0.016



R: Water soluble resin
Gr: Graphite, heavy oil or coal tar

Fig. 1. The coated mould used for splash box formation.

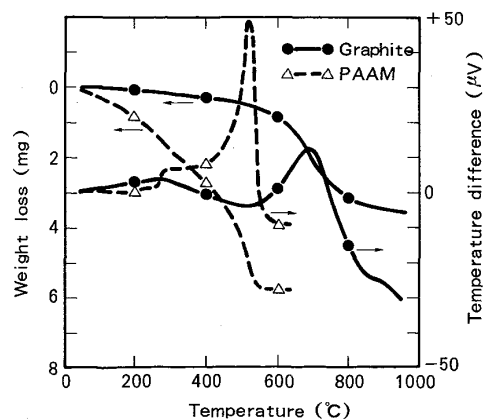
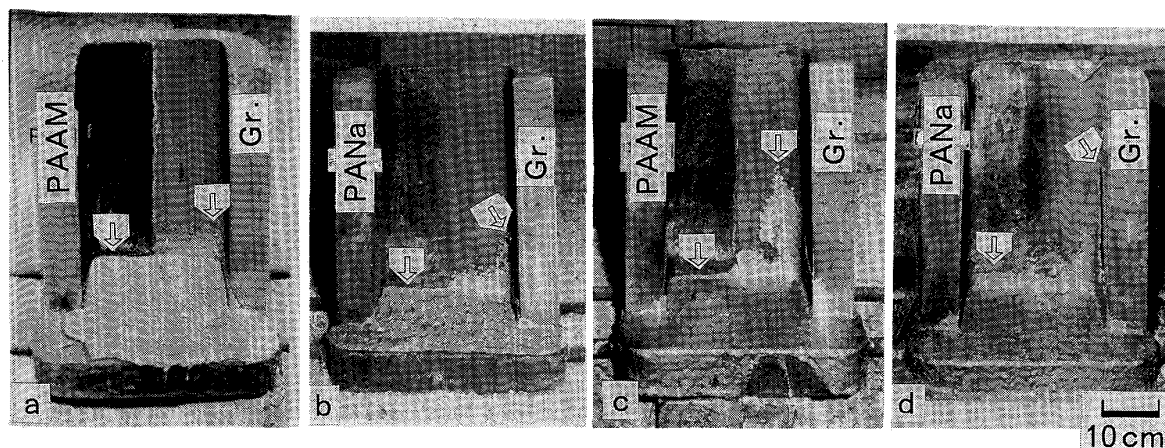


Fig. 2. TG-DTA curves of mould coatings.



a, b: $H=600$ mm c, d: $H=800$ mm
 H : Distance from nozzle to stool $\Rightarrow$: Maximum height of splash box
 Photo. 1. Effect of mould coatings on the splash box.

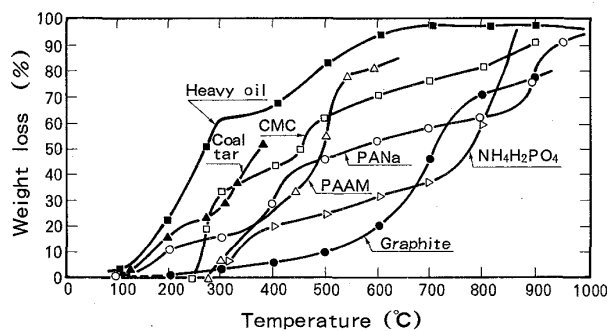


Fig. 3. Thermal decomposition curves of mould coatings.

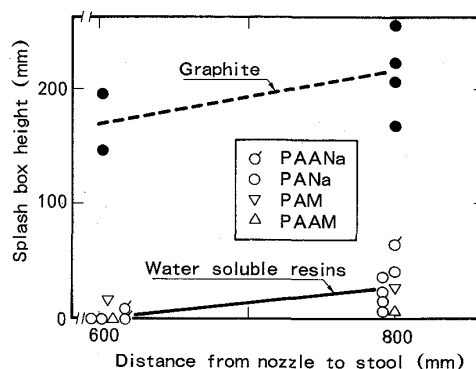


Fig. 4. Effect of mould coatings on splash box height.

印で示す。PAAM および PANa 塗料を用いると、注入初期の注入流が定盤に衝突し、鋳型壁を立ち上がっていく際、壁面から溶鋼がはじきとばされているのが高速度カメラによって観察され、注入高さが 600 mm の場合、スプラッシュ・ボックスはほとんど形成しないが、黒鉛塗料などでは相当高いスプラッシュ・ボックスを形成する。注入高さを 800 mm にしても PAAM および PANa とともにスプラッシュ・ボックスはわずかであるが、黒鉛などではきわめて高くなる。

上の結果から溶鋼の注入高さとの関係は Fig. 4 で表される。図からスプラッシュ・ボックス高さには鋳型塗料の種類および注入高さの影響が大きいことがわかる。

3.3 鋼塊肌観察結果

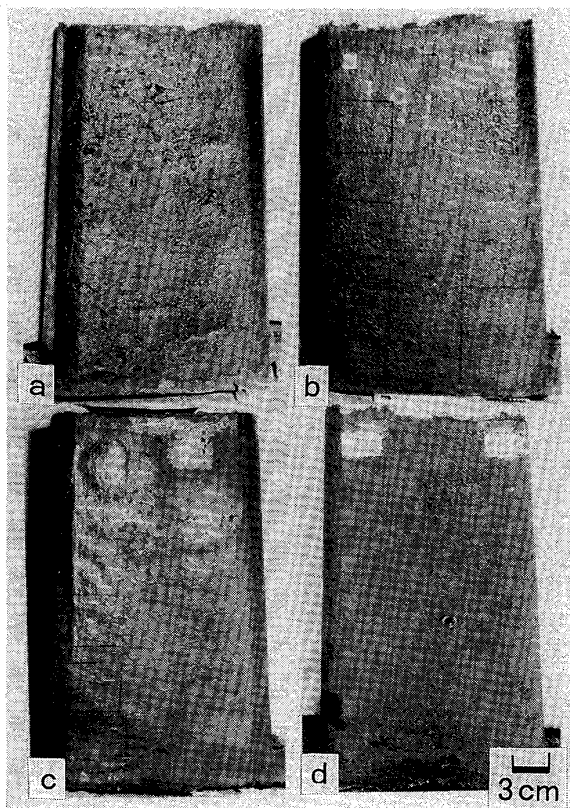
Photo. 2 に各種鋳型塗料を用いて製造した鋼塊の外観写真を、さらに、これらの鋼塊を縦割りしたミドル部表面層の疵組織を Photo. 3 に示す。Photo. 2 a と 3 a は無塗布の鋼塊および Photo. 2 b と 3 b は黒鉛塗料

を用いた鋼塊で、いずれも鋼塊表面に湯じわ、二重肌およびスプラッシュ状へげ疵が多い。Photo. 2 c と 3 c の PAAM および Photo. 2 d と 3 d の PANa 塗料を用いた鋼塊は表面疵が少なく良好である。

Fig. 5 に鋼塊肌に及ぼす鋳型塗料の塗布量の影響を示す。黒鉛塗料は塗布量に関係なく、無塗布の場合と同様に鋼塊肌が悪い。コールタールは塗布量を 75 g/m^2 以上にすると鋼塊肌は良好になる。水溶性樹脂系塗料には PAM, CMC のようにコールタール並の性能のものから、PAAM, PVA のようにきわめて良好なものまであり、これらの鋼塊肌の良好な塗料はわずか 30 g/m^2 の塗布量で十分であつた。また、PANa については 300 cps の低粘度のものは 3000 cps のものより悪い。鋼塊肌に及ぼす鋳型塗料の粘度の影響については考察の項で述べる。

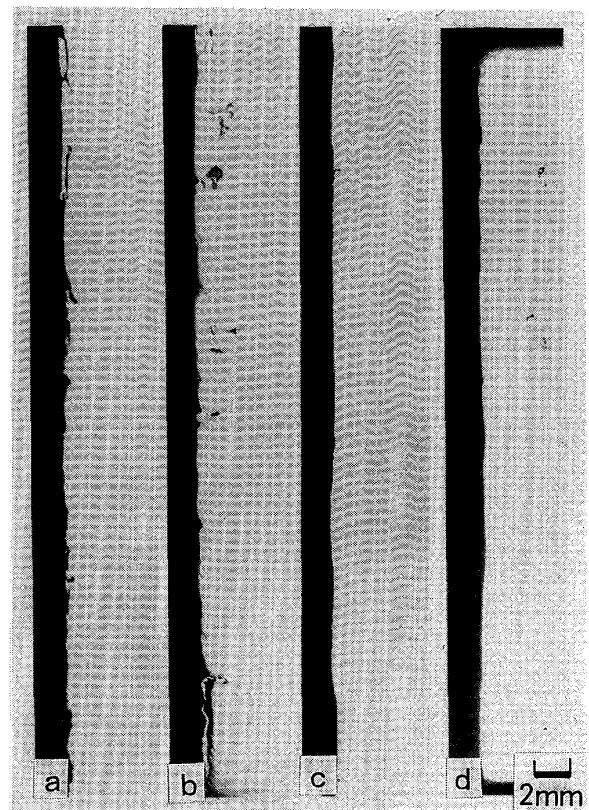
3.4 鋼塊表面への浸炭深さの測定結果

Photo. 4a~c および 4d~f は Photo. 2b および 2c



a: No coating b: Gr c: PAAM d: PANa

Photo. 2. Examples of ingot surface quality applied several mould coatings.



a: No coating b: Gr c: PAAM d: PANa

Photo. 3. Vertical section of ingots cast under several coating conditions.

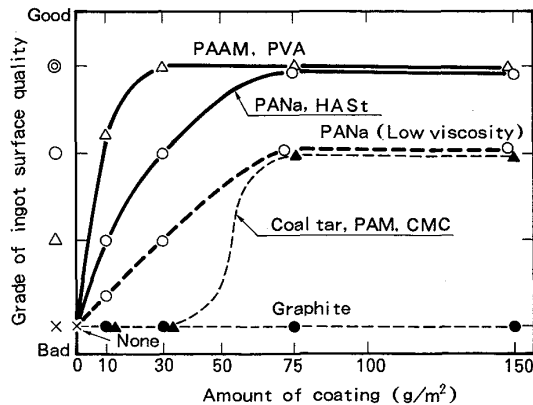


Fig. 5. Effect of mould coatings on ingot surface quality.

の銅塊を縦方向に切断し、トップ、ミドルおよびボトム部の断面を研磨、腐食後の顕微鏡写真である。黒鉛塗料を用いた銅塊はボトム側ほど浸炭が著しいが、PAAM塗料を用いた場合、浸炭は全く起こっていない。

Fig. 6 に銅塊各部位の塗料による浸炭深さを塗料別に表示。PAAM および PANa 塗料などでは銅塊の各部位とも全く浸炭していない。一方、黒鉛塗料では銅塊トップ部の浸炭はわずかであるが、ミドルからボトム部にい

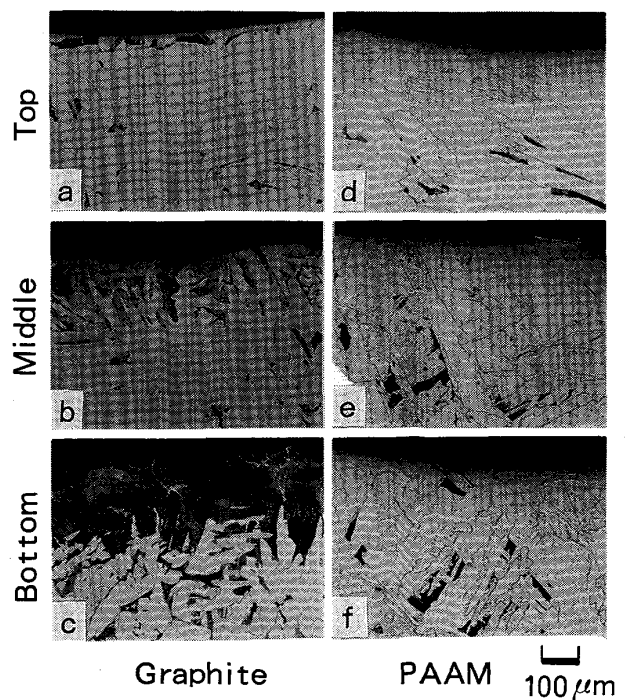


Photo. 4. Comparison of carbon pick up at the surface of ingot between graphite and soluble resin coatings.

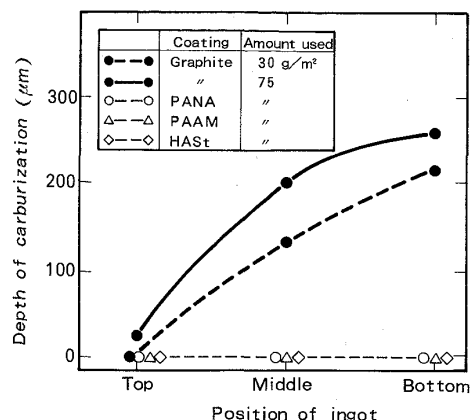


Fig. 6. Carburization by mould coatings.

くほど浸炭深さが深く、最高約 250 μm 深さにもなる。また、黒鉛塗料では塗布量の多い方が浸炭深さが大きい。

4. 考 察

4.1 スプラッシュ・ボックスに及ぼす鋳型塗料の影響

スプラッシュ・ボックスは注入初期に取鍋から注入された溶鋼流が定盤に衝突し、鋳型壁面に沿って立ち上がり、凝固したもので、二重肌の原因になる⁴⁾⁵⁾と言われている。先に、Fig. 4 でスプラッシュ・ボックス高さに及ぼす鋳型塗料の種類および注入高さの影響が大きいことを示した。そこで、スプラッシュ・ボックスに及ぼす鋳型塗料の物性、とくに、熱分解温度の影響について考察する。

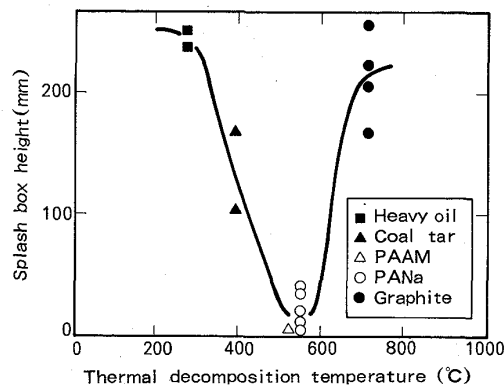
大崎ら⁴⁾はスプラッシュ・ボックスに及ぼす各種鋳型塗料の影響を調査しているが、鋳型塗料の熱分解温度などの物性との関係についてはふれられていない。また、THORNTON⁵⁾は鋳型塗料の熱分解挙動について詳細に調査しているが、スプラッシュ・ボックスの実験は行っていない。

Fig. 3 に示した各鋳型塗料の熱分解曲線から 50% 重量減になる温度をとると Table 4 になる。この温度をその塗料の熱分解温度 (Thermal decomposition temperature) と呼ぶことにする。油系塗料の熱分解温度は 400°C 以下で低く、水溶性樹脂系塗料は 500°C 前後、黒鉛など無機系塗料は 700°C でやや高目である。

Fig. 7 にスプラッシュ・ボックスの高さに及ぼす各種鋳型塗料の熱分解温度の影響を示す。熱分解温度が約 400°C 以下または 700°C 以上の塗料を用いた場合、スプラッシュ・ボックスの高さは高くなるが、上の中間温度の 400~600°C 間で分解する塗料を用いるとスプラッシュ・ボックスの高さはきわめて低くなる。塗料の熱分

Table 4. Thermal decomposition temperature of mould coating.

Coating	Thermal decomposition temp. (°C)
Heavy oil	270
Coal tar	390
CMC	450
PAAM	530
PAANa	550
Graphite	710
NH ₄ H ₂ PO ₄	780



Distance from nozzle to stool: 800 mm

Fig. 7. Effect of thermal decomposition temperature of mould coatings on splash box height.

解温度がスプラッシュ・ボックスの高さになぜ大きな影響を及ぼすかは後の 4.2 項で述べる。

次に、スプラッシュ・ボックスの高さは注入高さ、ノズル径および注入温度 (溶鋼の粘性) などの影響も大きい。齊藤ら¹²⁾は上注ぎ造塊時のスプラッシュの模型実験を水および水銀を用いて行い、スプラッシュ量は注入高さの 1 乗に、またノズル径の 3/2 乗に比例すると報告している。スプラッシュ・ボックスの高さはスプラッシュ量に比例するので、注入高さに比例する。大型鋳型 (16 t 鋼塊用) での試験結果 (注入高さ 3 m でスプラッシュ・ボックス高さは黒鉛塗料で 53~64 cm, PANa 塗料で 31~41 cm) を Fig. 4 に入れて、注入高さを $H(\text{mm})$ 、スプラッシュ・ボックス高さを $h(\text{mm})$ とすると、黒鉛塗料では

$$h = 0.169 H + 74.6 \dots\dots\dots (1)$$

水溶性樹脂系塗料では

$$h = 0.150 H - 85.5 \dots\dots\dots (2)$$

で、両式の相関係数はいずれもほぼ 0.99 で、相関関係はきわめて良好である。

4.2 鋼塊肌面に及ぼす塗料の熱分解温度の影響

Fig. 8 に塗料の熱分解温度と鋼塊肌面との関係を示す。熱分解温度が 400°C 以下または 600°C 以上の塗料を用いた場合、鋼塊表面に湯じわおよびスプラッシュ状へ

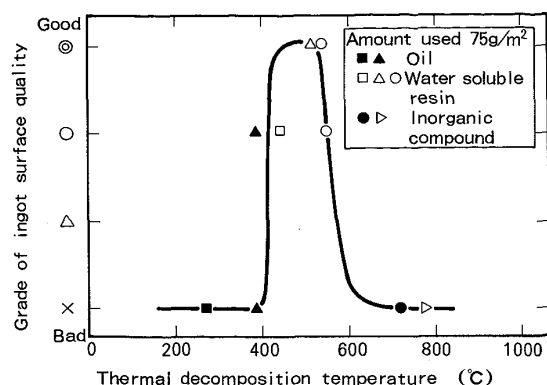


Fig. 8. Effect of thermal decomposition temperature of mould coatings on ingot surface quality.

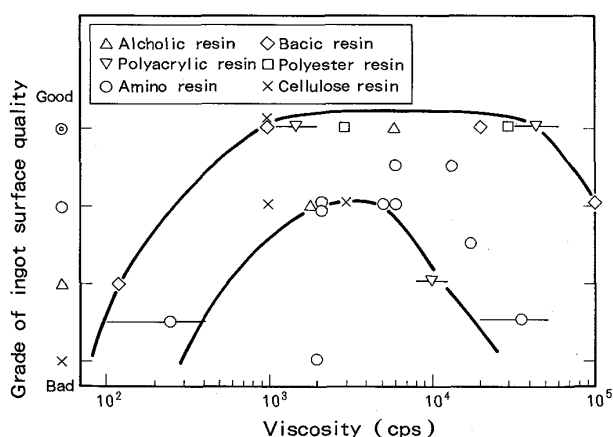


Fig. 9. Effect of viscosity of mould coatings on ingot surface quality.

疵などの欠陥が多いが、上の中間温度の 400~600°C 間で分解する塗料を用いると鋼塊肌はきわめて良好である。

一方、鋼塊肌に及ぼす水溶性樹脂系塗料の粘度の影響について調査した結果を Fig. 9 に示す。数百 cps の低粘度および数万 cps の高粘度の塗料を使用した場合、鋼塊肌が悪く、数千 cps の中粘度の塗料では鋼塊肌が良好である。鋼塊肌に及ぼす鋳型塗料の粘度の影響は塗布時の鋳型壁への密着性と塗料の熱分解温度が関係していると考えられる。すなわち、低粘度の塗料は 200°C に予熱された鋳型壁に塗布すると水滴状になって付着しにくい。また、高粘度の塗料は塗布、乾燥後の皮膜が硬質ざみで剥離しやすい。一方、中粘度の塗料は比較的塗布しやすく、密着性もよい。さらに、塗料の熱分解温度については一般に塗料の粘度はその分子量や重合度に比例し、さらに熱分解温度とも比例する。先に Fig. 8 で説明したように塗料の熱分解温度が 400~600°C の中間

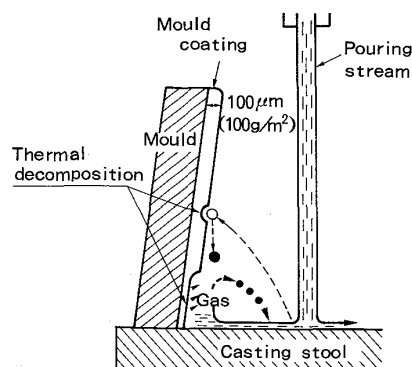


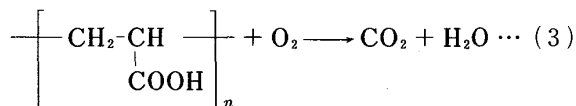
Fig. 10. Schematic illustration of mechanism for prevention of splash adhesion on mould.

温度のものはそれらの粘度が数千 cps のものであり、どちらも鋼塊肌が良好になる範囲にある。以上のように、塗料の熱分解温度は鋼塊の表面欠陥に及ぼす影響が大きいことがわかった。そこで塗料と鋳型および溶鋼の温度との関係について以下に考察する。

4.3 鋳型壁での溶鋼と鋳型塗料の反応

3.1 トン鋼塊用鋳型で鋳込み終了時のメニスカス近傍の鋳型温度は約 400~600°C であるが、注入初期のボトム部の鋳型温度は数百°C で、低い¹³⁾。鋳型塗料は以上の温度の鋳型と溶鋼とにはさまれて熱分解を起こすと考えられる。

Fig. 10 は溶鋼の注入初期におけるスプラッシュ・ボックスとスプラッシュを鋳型塗料によつて防止する機構を模式的に示したものである。注入された溶鋼は定盤上から鋳型壁面に沿つて立ち上がる際、塗料の表層部が溶鋼に接触し、400~600°C の温度に達するとポリアクリル酸の場合を例にとると式 (3) のように CO₂ と水蒸気に熱分解する。



これらの熱分解ガスで溶鋼がはねとばされ、さらに、塗料の中層部および下層部でも同じ挙動が何回か繰り返されているのが観察される。(このような湯動きがローリング・リアクションと呼ばれている。) 水溶性樹脂塗料の場合、上のような挙動により、スプラッシュ・ボックスはほとんど発生しないものと推定される。さらに、スプラッシュは鋳型内壁に塗布した塗料上に飛散し、付着すると、スプラッシュの熱により、塗料の上層部が式 (3) のように熱分解し、付着していたスプラッシュは落下し、鋼塊の表面欠陥を防止しているものと思われる。

一方、熱分解温度の低いタールなどは最初の溶鋼が鋳

型壁をはい上がる際、塗料の全厚みが熱分解するため、後続の溶鋼のはい上がりでスプラッシュを形成すると考えられる。さらに、熱分解温度の高い黒鉛では、鋼塊ボトム部はとくに、浸炭が激しく、型抜後の鑄型壁面に黒鉛の残渣が付着していることから、黒鉛塗料は溶鋼と接触しても完全に熱分解していない。このために溶鋼が鑄型壁面をはい上がっていく際、黒鉛の熱分解ガスが少なく、溶鋼をはねとばすことができないため、スプラッシュ・ボックスが高くなつたと考えられる。また、黒鉛塗料上にスプラッシュが付着しても黒鉛の熱分解が不十分で、付着したままになるため、鋼塊の表面欠陥が多いと推定される。

以上の結果から鑄型塗料が溶鋼と接触して適度に熱分解し、良好な鋼塊肌をえるための塗料の熱分解温度はタールの 390°C 以上、黒鉛の 710°C 以下の範囲にあり、適正な温度範囲は水溶性樹脂の熱分解温度、約 400~600°C と考えられる。

一方、鑄型塗料が溶鋼と接触して温度上昇し、到達する最高温度は完全に熱分解している水溶性樹脂の熱分解温度と不完全な熱分解を起こしている黒鉛の熱分解温度との温度範囲、すなわち、約 600~700°C 間にあると考えられる。この温度は鑄型が溶鋼注入終了直後に到達する最高温、500~700°C に近い¹³⁾。

次に、溶鋼の注入中期以降では、無塗布および黒鉛塗料の鑄型壁で湯面は不連続に上昇しているが、水溶性樹脂系塗料の場合、メニスカス部で弱いボイリング（シマリング）を起こし、比較的連続に上昇している¹⁴⁾。この連続的な湯面の上昇は塗料の熱分解温度よりやや高目の温度雰囲気でするやかに熱分解し、適度の熱分解ガスを発生しているために起こるものと推定される。

5. 結 言

鋼塊の表面欠陥を防止するため鑄型塗料の熱分解温度に注目し、100 kg 鋼塊用鑄型を用いスプラッシュ・ボックス、スプラッシュおよび浸炭に及ぼす塗料の影響を調

査した。得られたおもな結果は次のとおりである。

(1) スプラッシュ・ボックス高さ h (mm) は注入高さ H (mm) と相関関係がよく、次式で表される。

$$h = 0.169 H + 74.6 \text{ (黒鉛塗料)}$$

$$h = 0.150 H - 85.5 \text{ (水溶性樹脂塗料)}$$

(2) 鑄型塗料の熱分解温度はスプラッシュ・ボックス高さおよび鋼塊肌に及ぼす影響が大きい。

熱分解温度が 400~600°C の塗料は鑄型壁面へのスプラッシュの付着および溶鋼のはい上がりを防止する効果が高い。

一方、熱分解温度の高い黒鉛塗料は完全に熱分解せず、型抜後の鑄型壁に黒鉛の残渣が付着し、とくに、鋼塊ボトム部の浸炭が激しい。

終わりに、本研究の遂行に際し、貴重な御意見や情報をいただいた近畿大学工学部教授、合田 進博士、新日本製鉄(株)堺技術研究部長、尾野 均氏さらに塗料の示差熱天秤測定をしていただいた分析研究センター、鈴木良研究員および各種実験に御協力をいただいた堺製鉄所試験分析室の関係各位に対して深謝致します。

文 献

- 1) 大野篤美: 鑄物, **39** (1967) 8, p. 587
- 2) 大野篤美: 鑄物, **39** (1967) 4, p. 293
- 3) 加藤 健: 製鉄研究, **217** (1956) 12, p. 51
- 4) 大崎真宏, 今村 格, 鈴木 真: 鉄と鋼, **69** (1979), S692
- 5) D. R. THORNTON: JISI, **183** (1956), p. 300
- 6) 鈴木 真, 安原 勝, 岡 賢: 鉄と鋼, **69** (1979), S693
- 7) 濃野通博, 塗 嘉夫, 水尾昌二: 鉄と鋼, **69** (1979), S700
- 8) 和田忠義, 本田正治: 鉄と鋼, **69** (1983), S192
- 9) 特公昭 33-1107
- 10) 特公昭 29-5606
- 11) USP 3186855
- 12) 齊藤恒三, 川合保治, 津 安英: 鉄と鋼, **47** (1961), p. 1382
- 13) 鉄鋼技術共同研究会製鋼部会鑄型分科会報告書: 鉄と鋼, **46** (1960), p. 854
- 14) 和田忠義, 本田正治, 合田 進, 小甲康二: 鉄と鋼, **65** (1979), S132