



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 B22D 11/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 92/09386</p> <p>(43) 国際公開日 1992年6月11日(11.06.1992)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00967 (22) 国際出願日 1991年7月19日(19.07.91)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平2/330463 1990年11月30日(30.11.90) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 品川白煉瓦株式会社 (SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 市川健治(ICHIKAWA, Kenji)(JP/JP) 〒703 岡山県岡山市東山一丁目3-85 Okayama, (JP) 野村 修(NOMURA, Osamu)(JP/JP) 森田明宏(MORITA, Akihiro)(JP/JP) 〒705 岡山県備前市伊部1931 Okayama, (JP) 藤原秀明(FUJIWARA, Hideaki)(JP/JP) 〒710 岡山県倉敷市中庄3533-13 Okayama, (JP) 服部信次(HATTORI, Shinji)(JP/JP) 〒705 岡山県備前市東片上390 Okayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 曾我道照, 外(SOGA, Michiteru et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 国際ビルディング8階 曾我特許事務所 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AT(欧州特許), AU, BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title : EXOTHERMIC MOLD POWDER FOR CONTINUOUS CASTING</p>		
<p>(54) 発明の名称 連続铸造用発熱型モールドパウダー</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Exothermic mold powder for continuous casting comprising: 20 ~ 90 wt% of basic material; 0 ~ 10 wt% of material of siliceous material containing 50 wt% or more of SiO₂; 0 ~ 20 wt% of flux material; 2 ~ 30 wt% of one or more kinds of material selected from a group consisting of alkaline metal carbonate, hydrogen carbonate, and nitrate as exothermic materials; and, as reducing agent, 3 ~ 30 wt% of one or more kinds of material selected from a group consisting of carbon, silicon, and silicon alloy. By controlling the kind and quantity of reducing agent, speed of oxidation and heat generation can be controlled and a cast piece less susceptible to cementation and containing less foreign substances as well as pin holes can be obtained.</p>		

(57) 要約

基材原料 20～90重量%、SiO₂含有量50重量%以上のシリカ質原料 0～10重量%、フラックス原料 0～20重量%、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上 2～30重量%、および還元材として炭素、シリコンおよびシリコン合金よりなる群から選択された1種または2種以上 3～30重量%、を含有してなる連続铸造用発熱型モールドパウダー。還元材の種類および量を調節することにより、酸化発熱速度を調節し、浸炭、介在物、ピンホール等の少ない鑄片を得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU ⁺	ソヴィエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

⁺SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソヴィエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

明 細 書

連続鋳造用発熱型モールドパウダー

〔技術分野〕

本発明は、鋼の連続鋳造用モールドパウダーに発熱性を付与させた連続鋳造用発熱型モールドパウダーに関するものである。さらに本発明は、鋼の連続鋳造用発熱型モールドパウダー、特に、製品鋳片に浸炭が少なく、且つ介在物、ピンホール等の表面欠陥を低減できるモールドパウダーに関するものである。

〔背景技術〕

鋼の連続鋳造用モールドパウダーは、モールド内へ注入された溶鋼表面上へ添加され、溶鋼からの受熱により溶鋼表面より溶融スラグ層、焼結層および未溶融の原パウダー層の層状構造を形成し、漸次種々の役割を果たしながら消費される。主な役割としては、①モールドと凝固シェル間の潤滑作用、②溶鋼中から浮上する介在物の溶解、吸収作用、③溶鋼の保温作用等が挙げられる。

近年、鋼の連続鋳造技術の進歩は目覚ましく、鋳片品質や操業安定度に影響するモールドパウダーに対する要求も一段と厳しいものがあり、モールドパウダーは各種鋼成分、各種鋳造条件に適合するように品質設計がなさ

-2-

れている。

上述のパウダーの役割のうち、①および②は軟化点、粘度などの特性を調整することが最重要であり、化学組成の選定が重要である。

一方、③の溶鋼の保温については、炭素質原料によって調整される溶融速度や嵩比重、拡がり性などの粉体特性が重要である。

さらに最近、③を一步進めてモールド内メニスカス位置での溶鋼温度を確保し、鑄片品質を改善するために、Ca-Si、Al等の金属発熱材をパウダー中に含有させ、モールド内で酸化による発熱反応を生じさせて溶鋼に熱を供給し、反応後はすみやかに溶融し、溶融後は通常のパウダーと同じ挙動を示す発熱型フロントパウダー、さらには発熱型本体用パウダーが望まれている。ここでフロントパウダーとは、非定常鑄造時（鑄造開始時、タンディッシュ交換時）に使用するパウダーをいい、本体パウダーとは、定常鑄造時に使用するパウダーをいう。

しかしながら、発熱型パウダーは単に発熱反応による熱が得られるだけでなく、発熱反応後は上述のようなパウダー本来の役割を果たす必要があるため品質設計上種々の問題が残っている。

実用的な連続鑄造用発熱型モールドパウダーの品質設計に際しては、下記の3項目を全て満足させる必要がある

る：

(i) 製造時、保管時ならびに使用時の安全性を考慮して活性な添加物を含まないこと；

(ii) 十分な発熱量を供給できる発熱反応が、未反応物を残さず、しかも速やかに且つ均一に得られ、使用される鑄造条件に応じて発熱量、火炎発生量等を調整することができること；および

(iii) 発熱反応生成物が速やかに熔融ガラス層を形成し、順次モールドと凝固シェル間に流れ込んで消費されること。

発熱型パウダーは現在まで種々提案されているが、上記3項目を全て満足するものはまだない。

例えば、特開昭48-97735号公報には、発熱性物質として、シリコン、フェロシリコン、カルシウム-シリコンを添加したモールドパウダーが開示されている。該公報によれば、これらの発熱性物質が滓化調整剤として作用する一方で、大気中の酸素と反応することにより燃焼熱を得られる旨の開示がなされている。

しかしながら、発熱性物質として添加している金属粉末が、固体もしくは熔融後の液体状態で大気中の酸素と反応して初めて酸化物となり、熔融パウダースラグ中に吸収されるため、種々のトラブルを生じ易い。すなわち、連続鑄造用耐火物からのガス吹きが常識化した現在では、

-4-

アルゴン等の吹き込みガスがモールド内へ侵入し、パウダー中へ浮上するため、金属の酸化速度が安定せず、未反応の金属が残存して熔融パウダースラグ中や溶鋼中へ巻き込まれ易く、パウダースラグフィルムの潤滑性を阻害し、一方では、未反応金属の鋼中へのピックアップを生じたり、介在物の起源となる等、鑄片品質劣化の原因となるため実用的ではない。

また、特開昭53-70039号公報および特開昭58-154445号公報には、アルミニウム、アルミニウム合金、カルシウム、カルシウム合金の添加が開示されているが、これらの添加物は活性物質を含んでいるため、上述の(i)の点で実用的なものではない。

さらに、特公昭57-7211号公報には、Ca-Si合金を配合したパウダーが提案されており、特にその発熱反応については記載はないが、その実施例から判断して金属の大気中の酸素との反応による燃焼熱を得る方法によるものであり、上述の特開昭48-97735号公報記載の技術と同様の欠点を有し、上記(ii)および(iii)の点で実用的ではない。

さらにまた、近年、生産量が増大しつつある炭素濃度の低い、いわゆる極低炭素鋼は溶鋼粘度が高いため、モールド内メニスカスへの熱供給が不十分になり易く、不健全な凝固シェルの形成により溶鋼中から浮上する介在

物やガスが捕捉され易い。捕捉された介在物やガスはピンホール、ブローホール、ノロカミ等の鑄片欠陥として残るため、スカーフィングが必要となり、Hot Charge Rolling(以下H C Rと略す)、Hot Direct Rolling(以下H D Rと略す)が難しいだけでなく、後工程の塑性加工の際の障害となる。

従って、介在物を捕捉しない健全な初期凝固シェルを形成させるためには、モールド内メニスカスの温度低下を抑制することが必要不可欠であり、モールドパウダーの保温作用は従来の低炭アルミニウムキルド鋼以上に重要となる。

さらに、極低炭素鋼では、R H真空脱ガス処理(Rheinstahl Huetten Werke & Heraus社による脱ガス装置による処理)以降のプロセスにおいて、浸炭を抑えることが必要であり、パウダーによる浸炭も極力抑える必要がある。従って、パウダーとしては炭素含有量が少ないことが望ましいが、単純に炭素含有量を低下させただけでは多くの問題を引き起こす。炭素質原料はパウダーの滓化溶融速度調整材として、溶融スラグ層厚をコントロールするだけでなく、未溶融の原パウダー層においては、種々の原料相互の焼結抑制材として寄与し、低熱伝導の層を維持すると共に酸化時の発熱反応により保温性に果たす役割は大である。よって、単純に炭素含有量を低減

-6-

させれば、浸炭抑制には寄与するけれども、保温性が低下し、鑄片品質を劣化させるだけでなく、滓化溶融速度の調整が困難となり、溶融スラグ層の厚みが過大となり、操業トラブルの原因となる場合がある。

以上のように、極低炭素鋼用パウダーとしては、浸炭を起こさず、且つ保温性に優れることが必要不可欠である。しかしながら、実用的な完成品はまだないのが現状である。

例えば、特開昭64-66056号公報には、炭素含有量を1%未満にするために金属等の強還元物質を使用することが開示されている。しかしながら、添加する強還元物質の酸化発熱反応が大気酸化に依存し、且つそれによって滓化速度を調整しているため、連続鑄造用耐火物からのガス吹きが常識化した現在では、アルゴンガスがモールド内に侵入し、浮上するため、強還元物質の酸化速度が安定し難い。従って、発熱反応が安定して得られず、また、未反応の添加物が残存して溶融パウダースラグ中や溶鋼中へ巻き込まれ易く、パウダースラグフィルムの潤滑性を阻害したり、未反応物質の鋼中への汚染を生じたり、介在物の起源となる等、鑄片品質劣化の原因となるため実用的でない。

[発明の開示]

本発明者らは、上記課題を解消するために種々検討を

-7-

重ねた結果、上述の如き従来の発熱型パウダーの欠点を全て克服できることを見出した。

すなわち、本発明はその1見地においては、基材原料 20～90重量%、 SiO_2 含有量50重量%以上のシリカ質原料 0～10重量%、フラックス原料 0～20重量%、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上 2～30重量%、および還元材として炭素、シリコンおよびシリコン合金よりなる群から選択された1種または2種以上 3～30重量%、を含有してなることを特徴とする連続 casting 用発熱型モールドパウダーを提供するものである。

本発明はまた、他の見地においては、基材原料 20～90重量%、 SiO_2 含有量50重量%以上のシリカ質原料 0～10重量%、フラックス原料 0～20重量%、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上 2～30重量%、および還元材としてシリコンおよび/またはシリコン合金 3～30重量%を含有してなり、不可避的遊離炭素が0.5重量%以下であることを特徴とする、連続 casting 用発熱型モールドパウダーを提供するものである。

本発明はさらに他の見地においては、基材原料 30

～90重量%、 SiO_2 含有量50重量%以上のシリカ
0～15重量%、フラックス原料 0～20重量%、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上 2～30重量%、および還元材として炭素質原料0.5～5重量%およびシリコンまたはシリコン合金またはそれら両者 1～20重量%を含有してなることを特徴とする、連続鋳造用発熱型モールドパウダーを提供するものである。

本発明はまた別の見地においては、前記のモールドパウダーにおいて、酸化鉄よりなる火炎抑制材0～30重量%を含有してなることを特徴とする、連続鋳造用発熱型モールドパウダーを提供するものである。

従来の発熱型モールドパウダーの多くが有する欠点は、発熱源のほとんどが、発熱材である金属そのものの大気中酸素あるいは他の酸化材との反応熱に依存していることにある。

この欠点を克服するために、本発明の連続鋳造用発熱型モールドパウダーでは、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩からなる群から選択された1種または2種以上を、還元材として炭素、シリコンおよびシリコン合金からなる群から選択された1種または2種以上を使用するものである。このことにより、

本発明では、添加金属原料および炭素質原料の酸化速度を制御することができ、滓化を円滑に進めることができる。また低炭素鋼にあっては、これらの還元材の成分を調整することにより、浸炭を生じ難くする、新たな発熱システムが見出された。

すなわち、連続鑄造用発熱型モールドパウダーをモールド内に投入した時に、上記発熱材は上記還元材と速やかに反応して還元材の酸化による発熱反応熱が得られるのに加え、発熱材の還元によりアルカリ金属、例えばナトリウムのガスを生成させ、さらに、このナトリウムガスを大気中の酸素と反応させて速やかに大きな燃焼熱を得ることができる。

本発明の連続鑄造用モールドパウダーにおいては、発熱材と還元材との反応が著しく速く、またアルカリ金属、例えばナトリウムの酸化が気体と気体との反応であるため、反応速度が速く、且つ安定して得られ、上述の欠点を克服することができる。

発熱材および還元材の添加量はそれぞれ3～30重量%が望ましい。添加量が3重量%未満では反応熱が小さく効果がない。また、30重量%を超えると、発熱量が大きくなり過ぎ、火炎発生が大きく、モールド内が見難くなる等作業性が悪くなるために好ましくない。

次に、 SiO_2 は Na_2CO_3 との反応において、例えば

製鉄研究第299号、1970年第52～60頁に記載されているように、 Na_2CO_3 の分解を促進することが知られていること、および通常のもールドパウダー中には塩基度調整材として SiO_2 が添加されていることから、発熱材と還元材との反応速度に及ぼす SiO_2 の影響を調査した。その結果、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硝酸ナトリウムは SiO_2 質原料が多量に存在すると SiO_2 と優先的に反応して $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ を生成するため、還元材による還元反応を生じ難くなり、ナトリウムガスの燃焼による熱を得るためには、 SiO_2 含有量50重量%以上の SiO_2 質原料の含有量を10重量%以下に限定する必要がある。

本発明の発熱システムの一態様では、炭素質原料も還元材として作用し、発熱材と反応し、酸化する一方で、原パウダー層、焼結層の酸素分圧を下げる役割を果たす。すなわち、原パウダー層、焼結層の酸素分圧が低いことによりシリコンまたはシリコン合金の酸化過程において、表面に SiO_2 の酸化層が形成されず、 SiO ガスを生成するため、常に表面に新鮮な金属面を露出し、酸化反応が円滑に、速やかに進む。

発熱材の添加量は2～30重量%が望ましい。添加量が2重量%未満では反応熱が小さく、効果がない。また、30重量%を超えると発熱量が大きくなり過ぎ、火炎発

生が大きく、好ましくない。また、発熱材は発熱反応完了後は、溶融フラックスとしての役割を果たす。

還元材としては、炭素のみ、シリコンまたはシリコン合金のみ、あるいはこれらの混合物も使用することができる。しかしながら、極低炭素鋼をもとめる場合には、シリコンまたはシリコン合金を、単独であるいは混合物として使用することが好ましい。

さらに、極低炭素鋼で浸炭を抑えるためには、パウダーによる浸炭も極力抑える必要がある。従って、この場合はパウダーとしては炭素含有量が少ないことが望ましいが、単純に炭素含有量を低下させただけでは前述のような多くの問題を引き起こす。したがって、この場合は、炭素とシリコンもしくはシリコン合金との調節された割合での使用が好ましい。すなわち、この場合は還元材として、

炭素質原料 0.5～5重量%およびシリコンまたはシリコン合金またはそれら両者 1～20重量%を含有してなることが好ましい。その際、炭素質原料の添加量は 0.5～5重量%が望ましい。0.5重量%未満では、未溶融層、焼結層の酸素分圧が低下せず、シリコン、シリコン合金の酸化が円滑に進み難しく、好ましくない。5重量%を超えると炭素過剰となり、未反応の固体状炭素が焼結層、溶融スラグ層界面に残り易くなり、浸炭の原

困となる可能性があるために好ましくない。また、シリコンまたはシリコン合金またはそれら両者の添加量は1～20重量%が望ましい。添加量が1重量%未満では反応熱は小さく効果がない。また、20重量%を超えると火炎が大きく好ましくない。

本発明のモールドパウダーは、鑄造条件等の使用条件に応じて上述の発熱材と還元材からなる発熱システムに加え、基材原料、シリカ原料、フラックス原料、その他の組み合わせにより構成される。

基材原料としては、ポルトランドセメント、ダイカルシウムシリケート、ウォラストナイト、黄リンスラグ、高炉スラグ、合成珪酸カルシウム、石灰石、苦灰石、マグネシア、アルミナあるいはチタニア等が使用可能であり、特に石灰石、苦灰石の如きCO₂ガスを含むために分解時の吸熱反応により従来余り使用されなかった原料も使用可能である。

基材原料の添加量は20～90重量%、好ましくは30～90重量%の範囲内である。この添加量が20重量%未満であると、相対的に他の原料の添加量が多くなり過ぎ、潤滑作用、介在物の吸収作用等モールドパウダー本来の役割を果たすことができないために好ましくない。また、90重量%を超えると相対的に他の原料の添加量が少なくなり、発熱性が小さくなる他、嵩比重、拡がり

性等の粉体特性が調整し難くなるために好ましくない。

シリカ原料は、モールドパウダーの嵩比重、酸化物換算でのパウダーの $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ 重量比を調整するために使用するものであり、パーライト、フライアッシュ、珪砂、長石、珪石粉、珪藻土、珪酸ソーダ、珪酸カリウム、ガラス粉、シリカフラワー等が使用できる。なお、シリカ原料の添加量は通常 0 ~ 15 重量% の範囲内である。

フラックス原料は、モールドパウダーの熔融特性を調整するために使用するものであり、フッ化ナトリウム、氷晶石、ホタル石、炭酸バリウム、硼酸、硼砂、コレマナイト、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、フッ化アルミニウム、マンガン酸化物等通常のモールドパウダーに使用されるフラックス原料が使用可能である。

本発明品では、発熱材が反応終了後はフラックスとしての役割を果たすことができるので、フラックス原料の添加量は 0 ~ 20 重量% の範囲内である。この添加量が 20 重量% を超えると、熔融時に蒸発による組成変化を生じたり、溶鋼をモールド内に注入する浸漬ノズルを激しく損傷するために好ましくない。

また、使用条件によって、アルカリ金属、例えばナトリウムガスの燃焼に伴う火炎を抑制したい場合には、酸素供給源として火炎抑制材として酸化鉄を添加すること

により、発熱量を低下させることなくナトリウムガスを速やかに酸化燃焼させ、火炎を抑制することができる。すなわち、火炎抑制材として酸化鉄を30重量%以下の範囲内で添加することができる。30重量%を超えると、ナトリウムガスにより還元されて生成した鉄が速やかに溶鋼中に溶け込まず、モールドパウダー中に残存し、モールドパウダー本来の特性を阻害するために好ましくない。

また、極低炭素鋼、ステンレス鋼等、鋼中への炭素のピックアップが危惧される場合には、還元材として炭素質原料を使用せず、他の原料から不可避免的に侵入する炭素を0.5重量%以下に抑えれば炭素のピックアップを防止することができる。

また、本発明の連続鑄造用発熱型モールドパウダーは、前述の粉末原料を混合した粉末状で、または押出造粒、攪拌造粒、流動造粒、転動造粒、噴霧造粒等の方法で造粒した顆粒状で使用することができる。

[発明を実施するための最良の形態]

以下に実施例を挙げて本発明の連続鑄造用発熱型モールドパウダーをさらに説明する。

実施例

以下の第1表に本発明品および比較品の配合および実機での使用結果を記載する。さらにまた、以下の第2表

に本発明品および比較品の他の配合および実機での使用結果を記載する。第1表および第2表中、本発明品 No. 4 および No. 13 は粉末原料混合物を加水混練し、押出造粒機によって柱状に造粒した顆粒品であり、その他は粉末配合物をV型ミキサーにて混合した粉末品である。

各表において、各成分の欄の数字は重量%を表す。

鋼種の欄において、極低炭、低炭、中炭、ステンレスの炭素量は、それぞれ0.01%未満、0.01%以上0.08%未満、0.08%以上0.22%未満および0.15%以下である。

テスト量の欄において、トライとはテスト日数であり、ch とはチャージ数のことである。

使用結果の評価の欄において、

作業性の項：◎は良い、○は普通、△は悪い、

×は極めて悪いを示す。

発熱性の項：◎は良い、○は普通、△は悪い、

×は極めて悪いを示す。

鑄片介在物指数の数字は、実施例1をベースにした生成個数の比率を示す。

鑄片ピンホール・ブローホール指数の数字は、実施例11をベースにした生成個数の比率を示す。

第 1 表

基 材 原 料	本 発 明 品										比 較 品		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
ポルトランドセメント	20	35			44		35	20		50	40	47	47
高炉スラグ			15			55			55				
合成珪酸カルシウム	25			55				50					
黄リンスラグ		10				20							
石灰石			40						15				
シリカ質原料						3					20		17
フライアッシュ							5	5				15	
珪石					3								
珪藻土						2							
珪酸ソーダ				5									
フラックス原料													
水晶石	6	5	10	10	6	10	5	10			7	8	
フッ化ソーダ		5									5		12
フッ化マグネシウム								5					
ホタル石	5	5	5	5	10	5	10		5		3	7	7
発熱材													
炭酸ナトリウム	10	10	10	10	10	15	5	4	10	15	4	4	4
炭酸水素ナトリウム					3		5		5	4			
硝酸ナトリウム	10	10	10		7		5			10		6	
火炎抑制材													
酸化鉄	10	10			8		5			8	10		
還元材													
シリコン	7	10	10			5		5	10	8		10	10
Si-25重量%Ca合金	7				2					5	10		
Si-10重量%Fe合金				5	6								
黒鉛				10		3	3						2
コークス												1	
カーボンブラック					1	2	2	1			1	2	1
形態	粉末	粉末	粉末	顆粒	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末

配 合 (重 量 %)

第 1 表(続き)

	本 発 明 品										比 較 品		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
化 学 組 成	SiO ₂	39	36	37	28	27	32	31	40	35	33	47	41
	Al ₂ O ₃	4	4	4	5	4	11	4	3	8	9	5	7
	Fe ₂ O ₃	12	12	0.2	0.2	11	0.4	6	0.8	0.2	13	1	2
	CaO	31	30	32	30	35	28	37	36	34	33	35	36
	MgO	1	1	1	0.4	1	4	0.4	4	1	1	1	1
(重 量 %)	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	12	16	12	12	12	13	10	10	14	9	8	11
	F	6	7	8	9	8	8	7	9	2	7	7	8
	F.C	0.4	0.2	0.2	13	1	4	4	1	0.2	1	3	3
	CaO/SiO ₂	0.8	0.8	0.9	1.1	1.3	0.9	1.2	0.9	1.0	1.0	0.7	0.9
使 用 条 件	鋼種	極低炭	極低炭	低炭	高炭	中炭	鐵、鐵	中炭	極低炭	低炭	極低炭	低炭	低炭
	テラスト量	フロント	フロント	フロント	フロント	フロント	本体	本体	本体	フロント	フロント	本体	1ch
		8トライ	6トライ	10トライ	4トライ	5トライ	14ch	8ch	6トライ	7トライ	4トライ	0.5ch	
使 用 結 果	作業性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△
	発熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	△	△
	铸件介在物指数	1.0	1.1	0.8	0.3	0.5	0.4	0.2	0.7	1.4	4.2	6.8	8.4
	铸件ピホ-ル・フロー-ル指数	1.0	1.1	0.7		0.4	0.3	0.2	0.7	1.3	6.8	12	7.0
	铸件表面カ-ボン・リット	なし	なし								18ppm		
	総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×

注：表中、空欄は「測定せず」を表す。

第 2 表

基 材 原 料	本 発 明 品											比 較 品	
	11	12	13	14	15	16	17	4	5				
ポルトランドセメント	20	25		29					55				
高炉スラグ			30	20		20	40						
合成珪酸カルシウム			19		45	50							
黄リンスラグ	40				20		37	61.7					
石灰石		20	10	10									
シリカ質原料 フライアッシュ				8				3	20				
珪藻土		1			2	3		5					
珪石	5		3			3		5					
珪酸ナトリウム			8		7								
珪酸カリウム			3 ガラス	3 珪酸カ									
フラスクス原料 フラッシュ	5	5			11		5	5	10				
フッ化マグネシウム	2												
ホタル石	2	6			6			5	5.3				
氷晶石	5					2		5	6				
発熱材 炭酸ナトリウム	8	2	2	6		8	8	4					
炭酸水素ナトリウム			8	5	2	2							
硝酸ナトリウム		4	2	6	2	2							
炭酸カリウム		7											
炭酸水素カリウム		2											
硝酸カリウム	2	6	4										
炭酸リチウム	2		6	7		5							
還元材 シリコン	5	10	3	3	3	3	3						
Si-25重量%Ca合金		2	1	2			6		3				
Si-10重量%Fe合金		6											
黒鉛		3		1		1	2	0.3					
コークス	2				1								
カーボンブラック	2	1	1		1	1			0.7				
形態	粉末	粉末	顆粒	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末				

配 合 (重 量 %)

第 2 表(続き)

	本 発 明 品										比 較 品		
	11	12	13	14	15	16	17	4	5				
化 学 組 成	SiO ₂	38	42	36	29	38	36	45	36	45	36		
	Al ₂ O ₃	4	3	5	7	5	2	4	8	4	5		
	CaO	34	32	29	34	35	37	36	36	36	40		
	MgO	2	1	3	2	3	1	1	3	1	1		
(重 量 %)	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	13	13	9	8	8	12	9	11	9	10		
	F	8	5	1	0.2	3	10	9	6	9	10		
	F.C	3.6	3.7	0.9	0.9	1.9	1.9	0.3	1.7	0.3	0.7		
	CaO/SiO ₂	0.9	0.8	0.8	1.2	0.9	0.9	0.8	1.0	0.8	1.1		
使 用 条 件	鋼種	極低炭	極低炭	極低炭	スチルス	スチルス	極低炭	極低炭	極低炭	極低炭	スチルス		
	テス卜量	5ch	2ch	3ch	2ch	4ch	8ch	2ch	1ch	2ch	1ch		
	作業性	◎	○	◎	◎	○	◎	△	◎	△	×		
	発熱性(保温性)	◎	◎	◎	○	○	◎	△	◎	△	△		
使 用 結 果	鑄片介在物指数	1.0	0.5	1.5		2.5	1.0	16	1.2	16	10		
	鑄片ビッカール・ブローネル指数	1.0		1.5	1.5	2.1	1.5	12	1.0	12	14		
	鑄片表面カーボナツァツブ	1ppm	1ppm	なし	なし			1ppm		1ppm	1ppm		
	総合評価	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	◎	×	×		

注：表中、空欄は「測定せず」を表す。

〔産業上の利用可能性〕

本発明の連続鑄造用発熱型モールドパウダーは各種鋼種において、フロント用および本体用として非常に優れた作業性および発熱性を示し、且つ介在物、ピンホール等の欠陥の極めて少ない鑄片を供給することができる。とくに、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上を、また、還元材として炭素質原料ならびにシリコンまたはシリコン合金またはそれら両者を添加・配合してなるものは、浸炭を起こさず、保温性に優れ、且つ未反応物質による鋼の汚染等を生ずることのないモールドパウダーを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 基材原料 20～90重量%、 SiO_2 含有量50重量%以上のシリカ質原料 0～10重量%、フラックス原料 0～20重量%、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上 2～30重量%、および還元材として炭素、シリコンおよびシリコン合金よりなる群から選択された1種または2種以上 3～30重量%、を含有してなることを特徴とする、連続鋳造用発熱型モールドパウダー。
2. 基材原料 20～90重量%、 SiO_2 含有量50重量%以上のシリカ質原料 0～10重量%、フラックス原料 0～20重量%、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上 2～30重量%、および還元材としてシリコンおよび/またはシリコン合金 3～30重量%を含有してなり、不可避的遊離炭素が0.5重量%以下であることを特徴とする、連続鋳造用発熱型モールドパウダー。
3. 基材原料 30～90重量%、 SiO_2 含有量50重量%以上のシリカ 0～15重量%、フラックス原料 0～20重量%、発熱材としてアルカリ金属の炭酸塩、

-22-

炭酸水素塩および硝酸塩よりなる群から選択された1種または2種以上 2～30重量%、および還元材として炭素質原料0.5～5重量%、およびシリコンまたはシリコン合金またはそれらの両者 1～20重量%を含有してなることを特徴とする、連続铸造用発熱型モールドパウダー。

4. 酸化鉄よりなる火炎抑制材 0～30重量%を含有してなることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の連続铸造用発熱型モールドパウダー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00967

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl ⁵ B22D11/10				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	B22D11/10			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991			
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1991			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
Y	JP, A, 61-27150 (Nippon Steel Corp.), February 6, 1986 (06. 02. 86), Claim, table 1 (Family: none)	1-4		
Y	JP, A, 1-104452 (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), April 21, 1989 (21. 04. 89), Table 3 & DE, C3, 3835492 & FR, A1, 2621840 & GB, A, 2211178 & AU, A, 8823687	1-4		
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
October 14, 1991 (14. 10. 91)	October 21, 1991 (21. 10. 91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 91/ 00967

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁵ B 2 2 D 1 1 / 1 0		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	B 2 2 D 1 1 / 1 0	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1991年 日本国公開実用新案公報 1971-1991年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 61-27150 (新日本製鐵株式会社), 6. 2月. 1986 (06. 02. 86), 特許請求の範囲, 第1表 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, A, 1-104452 (品川白煉瓦株式会社), 21. 4月. 1989 (21. 04. 89), 第3表 & DE, C3, 3835492 & FR, A1, 2621840 & GB, A, 2211178 & AU, A, 8823687	1-4
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 14. 10. 91	国際調査報告の発送日 21.10.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 松 本 貢	4 E 8 8 2 3