

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

高Al中炭素鋼用モールドパウダー

Mold Powder for High Al Medium Carbon Steel

中 谷 枝里香
Erika NAKATANI

岩 本 行 正
Yukimasa IWAMOTO

品川技報

高Al中炭素鋼用モールドパウダー

Mold Powder for High Al Medium Carbon Steel

中 谷 枝 里 香^{*1}
Erika NAKATANI岩 本 行 正^{*2}
Yukimasa IWAMOTO

要 旨

鋼中Alが高い鋼種においては、連続 casting 時に鋼中Alとモールドパウダー中のSiO₂が反応してパウダー特性が大きく変化し、これにより操業異常や鑄片品質の悪化など生産の障害となることがある。鑄造中にパウダー特性が大きく変化しても、操業安定性と鑄片割れ抑制の両立が求められる高Al中炭素鋼用モールドパウダーの設計は極めて難しい。本報告では、安定操業と鑄片品質向上を両立可能な高Al中炭素鋼用モールドパウダーについて述べる。

Abstract

Steel grades which have high Al content experience significant changes in mold powder performance as compared with conventional steel grades because of the reaction between the Al in the molten steel and SiO₂ in the powder slag during casting. This significant change in mold powder composition causes casting troubles and deterioration in steel quality. It is extremely difficult to design a mold powder for high Al medium carbon steel which can provide stable casting operation and prevention of strand surface cracks even after the powder properties greatly change during casting. In this report, a mold powder for high Al medium carbon steel which can have stable casting operation and an improvement of steel quality is described.

1. 緒言

自動車用鋼板には加工性・成形性だけではなく、燃費向上を目的とした車体軽量化および衝突安全性が求められるようになり、薄くて強い高張力鋼のニーズが高まっている。高張力鋼の中にはAl-TRIPのようにAlを添加した中炭素鋼もある。高Al鋼は、鑄造時に溶鋼中のAlとモールドパウダー中のSiO₂が反応してパウダー組成が大きく変化

1. Introduction

In automotive steel sheets industry, it is required that steel not only has excellent processability and formability, but also vehicle body weight reduction and collision safety while improving fuel efficiency. For this reason, the needs for thin and strong high tensile strength steel are increasing. There are high-strength steels which are medium carbon steels with

*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研究部長 General Manager, Research Dept. No.3, Research Center

し、パウダー特性も大きく変化する^{1,2)}。鋼中Alが高くて、中炭素鋼でなければモールドパウダーの設計は比較的容易で問題が起こりにくいが、高Al中炭素鋼の場合は、スラグベアの異常生成、パウダー消費量の減少、モールド銅板温度変動の増大によるブレイクアウト（BO）予知警報の誤作動、BOの発生等の操業異常や、鋳片表面のヘコミ、割れ等の鋳片品質の悪化を起こす問題があり、鋳造が難しい鋼種である。本報告では、安定操業が可能で、高品質の鋳片が得られる高Al中炭素鋼用モールドパウダーについて述べる。

2. 高Al中炭素鋼種鋳造の特徴と課題

中炭素鋼（鋼中C量：0.08～0.18%）は凝固過程において δ 相から γ 相への変態に伴い、その密度差から収縮量が大きく、凝固シェルが不均一に成長しやすい³⁾。初期凝固シェルが不均一に成長すると凝固シェル厚みの薄い部分に応力が集中し、鋳片表面に縦割れやヘコミなどの欠陥が発生する。凝固シェルを均一に成長させるためには、モールドと凝固シェル間に流入したスラグフィルムの伝熱抵抗を高め、凝固シェルを緩冷却化することが有効である。一般的にスラグフィルム中にCuspidine（ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ ）を生成させ、不均一凝固の起点となるメニスカス近傍での緩冷却を指向し、鋳片表面欠陥の抑制を図る。

連続鋳造時に、溶鋼中のAlはパウダースラグ中の SiO_2 と式(1)に示す反応を起こし、鋳造中のパウダースラグは Al_2O_3 の増加と SiO_2 の減少による CaO/SiO_2 上昇を起こす。

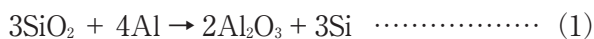


Fig.1に一例として1.5%Al鋼を鋳造した時のパウダースラグ組成変動を示す。鋳造長0mの値が使用前のパウダースラグ組成であり、鋳造開始直後から式(1)の反応によって Al_2O_3 が大きく増加し、 SiO_2 は大きく減少する。そして、鋳造が進行するに従って組成変動量が徐々に増大していく。

Fig.2に高Al中炭素鋼鋳造時の溶鋼中Al濃度とパウダースラグ中 Al_2O_3 濃度の分析結果を示す。溶鋼中のAl濃度が高くなるにつれパウダースラ

high Al content called “Al-TRIP steel”. High Al containing steel grades make mold powder composition and performance change significantly as compared with conventional steel grades because of the reaction between the Al in the molten steel and SiO_2 in the mold powder slag during casting^{1,2)}. The design of the mold powder is relatively easy, even if it contains High Al, for grades other than medium carbon steel. However, high Al medium carbon steel is difficult to cast due to issues such as rope formation in the mold, decreasing powder consumption, breakout detection alarms due to large variation of thermocouple temperatures in the mold wall, strand breakouts, and deterioration in steel quality such as surface depressions and cracks. In this report, a mold powder for high Al medium carbon steel which can provide stable casting and improvement of steel quality is described.

2. Characteristics and Problems in Casting High Al Medium Carbon Steel

Strand surface cracks when casting peritectic and medium carbon steel grades in carbon range 0.08 % to 0.18 % are caused by uneven solidification of the steel shell due to the $\delta \rightarrow \gamma$ phase transformation that is accompanied by high solidification shrinkage³⁾. Uneven solidified shell in the initial stage easily causes longitudinal cracks and depressions on the strand surface because the thinner shell thickness can result in local areas of high stress. In order to make a uniform solidified shell, an effective and common method is to have softer heat removal in the mold with increased heat resistance in the slag film. Generally, Cuspidine ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$) is formed in the slag film, and strand surface cracks are prevented by softer heat removal in the mold meniscus area.

The Al in molten steel reacts with the SiO_2 in the powder slag during casting as Eq.(1). This reaction increases the Al_2O_3 content in powder slag and increases basicity by decreasing the SiO_2 in powder slag.

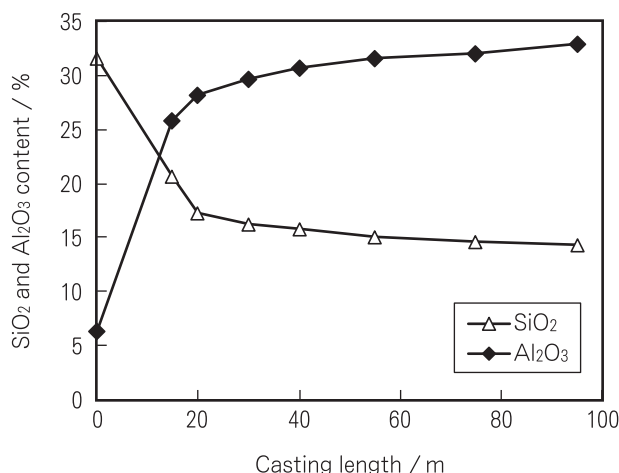
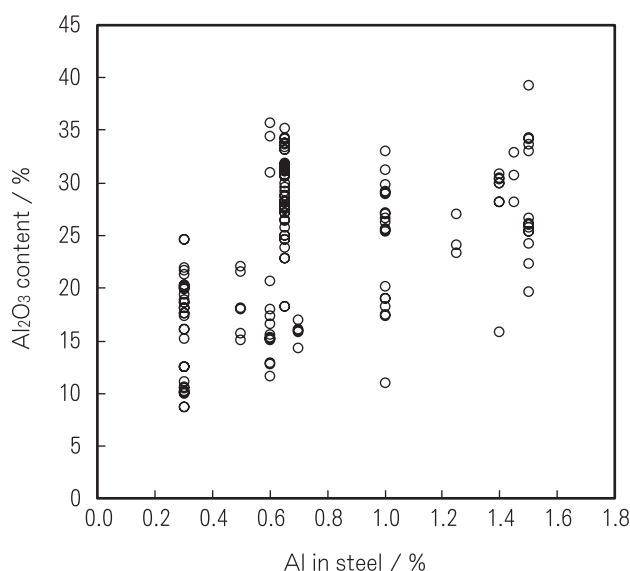


Fig. 1 Chemical composition change trend.

Fig. 2 Al₂O₃ content in powder slag.

グ中のAl₂O₃濃度は増加する傾向が認められ、最大で35%まで増加する。

パウダースラグ中のAl₂O₃濃度が15～35%まで増加すると、凝固時に生成する結晶鉱物が通常のCuspidineではなく、Gehlenite (2CaO·SiO₂·Al₂O₃) となりやすい。さらに、CaO/SiO₂が高いとDicalcium Silicate (2CaO·SiO₂)も生成しやすくなる。GehleniteやDicalcium SilicateはCuspidineと比較して高融点鉱物であり、スラグベアの成長やモールド銅板温度変動の原因となるため好ましくない。鑄片の割れ感受性が高くない高Al電磁鋼（極低炭素鋼）や窒化鋼（高炭素鋼）などであれ

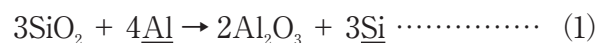


Figure 1 shows an example of the changes in the powder slag composition when casting 1.5 % Al steel. The original powder slag composition is shown at the 0 m casting length in this figure. The Al₂O₃ greatly increases and the SiO₂ greatly decreases immediately after the start of casting by the reaction shown in Eq. (1). Then, the composition changes gradually as the casting proceeds.

Figure 2 shows relationship between the Al content in the molten steel and the Al₂O₃ content in the powder slag during casting high Al medium carbon steel. The Al₂O₃ content in the powder slag tends to increase as the Al content in the molten steel increases, up to 35 %.

When the Al₂O₃ content in the powder slag increases to 15 – 35 %, Gehlenite (2CaO·SiO₂·Al₂O₃) tends to be formed instead of the generally formed Cuspidine. Furthermore, when the basicity of the powder is high, Dicalcium Silicate (2CaO·SiO₂) is also easily formed. Gehlenite and Dicalcium Silicate are high melting point crystals compared to Cuspidine and are not preferred because they cause roping formation in the mold and large variation of thermocouple temperature in the mold wall. High Al electromagnetic steel (ultra-low carbon steel) and nitrided steel (high carbon steel) are unlikely to cause strand surface cracks, and there is no need to crystallize the slag film. Therefore, there is no problem using a low basicity mold powder in these steels even if a significant increase in Al₂O₃ and an increase in basicity occurs. Stable casting is possible by preventing undesired crystal formation in the slag film.

On the other hand, strand surface cracks tend to occur when casting high Al medium carbon steel. Therefore, crystallization in the slag film is needed to gain softer heat removal in the mold. However, the crystals must not be undesirable, such as Gehlenite.

ば、モールド内で緩冷却にする必要性が低く、ガラス質のスラグフィルムでも高品質の鋳片を得ることができる。したがって、著しい Al_2O_3 増加と CaO/SiO_2 上昇が起こっても、あらかじめモールドパウダーの CaO/SiO_2 を低く設定、ガラス質とすることでGehleniteなどの好ましくない結晶の生成を抑制することができ、安定鋳造が可能である。

一方、高Al中炭素鋼は鋳片の割れ感受性が高いためスラグフィルム中に結晶を生成させて緩冷却にする必要があるが、その結晶がGehlenite等の好ましくないものであってはならない。

3. 高Al中炭素鋼用モールドパウダーの設計

高Al中炭素鋼用モールドパウダーとして、パウダースラグの組成変動に伴うパウダー特性の変化を考慮することが重要であり、組成変動後に意図する特性となるよう設計する必要がある。

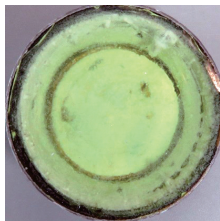
Table 1に従来品と開発品のパウダー組成および鋳造中のスラグ特性を示す。実機鋳造にて採取

3. Design for High Al Medium Carbon Steel Mold Powder

It is important to consider the changes of powder properties with the composition changes of the powder slag in order to design mold powder for high Al medium carbon steel. It is necessary to design a powder to have the intended properties during casting.

Table 1 shows the chemical composition of conventional and the newly developed powder and the slag properties during casting. The chemical composition of the slag film during the actual casting was increased by about 20 % Al_2O_3 and the SiO_2 decreased accordingly. To research the crystallization behavior of these compositions, powder slag samples were prepared as follows; melted a raw material mixture at 1400 °C, and then poured into a metal crucible quickly. The appearance of the quenched slag was observed, and the crystals were identified by XRD.

Table 1 Chemical compositions and properties of mold powder

		Conventional A	Conventional B	Developed C
Original	Chemical composition / %			
	SiO_2	40	39	36
	Al_2O_3	2	2	2
	CaO	31	39	43
	CaO/SiO_2	0.8	1.0	1.2
In casting	Chemical composition / %			
	SiO_2	22	19	16
	Al_2O_3	22	22	22
	CaO	31	39	43
	CaO/SiO_2	1.4	2.1	2.7
	Crystallization temp. / °C	950	1180	1110
	Appearance of quenched slag			
	Crystalline in quenched slag			
	Gehlenite	—	○	—
	Fluorite	—	○	—
	Mayenite	—	—	○
	Cuspidine	—	—	○
	(Glass)			

Gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Fluorite (CaF_2), Mayenite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), Cuspidine ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)

されたスラグフィルムの化学成分分析結果より、
 鑄造中のパウダースラグには約20%の Al_2O_3 増加
 とそれに伴う SiO_2 の減少が認められたことから、
 いずれも Al_2O_3 を20%増加させた組成となるよう
 模擬スラグを作製した。1400℃で溶製した模擬ス
 ラグを常温の金属ルツボ中へ流し込み、急冷スラ
 グ外観の観察と生成結晶種のXRDによる同定を
 行った。

従来品Aはオリジナルの CaO/SiO_2 が0.8と低く、
 鑄造中の結晶化温度も低い。金属ルツボに流した
 スラグは全面ガラスであった。実機鑄造において
 従来品Aは、BO予知誤警報や鑄片の縦割れ、ヘコ
 ミなどの表面欠陥が発生した。

従来品Bはオリジナルの CaO/SiO_2 が1.0と従来
 品Aよりも高く、鑄造中の結晶化温度も高いが、金
 属ルツボに流したスラグは全面結晶ではなく外周
 部にガラスが認められた。実機鑄造において従来
 品Bは、従来品Aより若干改善はされたものの、
 同様にBO予知誤警報や鑄片の縦割れ、ヘコミなど
 の表面欠陥が発生した。

一方で開発品Cはオリジナルの CaO/SiO_2 が
 1.2と従来品Bよりもさらに高く、鑄造中の結晶
 化温度は従来品Bより低いもののGehleniteの生
 成は抑制されており、金属ルツボに流したスラ
 グは均質な結晶であった。生成した結晶鉱物は
 Mayenite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{SiO}_2$) とCuspidineであつた
 が、MayeniteはGehleniteほど高融点ではないため
 実機鑄造では問題なく使用可能であると考えられ
 る。

ここでFig.3に $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系状態図を
 示す。従来品A,Bおよび開発品Cの組成変動前後
 の化学成分をプロットした。従来品Aおよび従来
 品Bの鑄造中スラグが、赤枠で囲んだGehlenite初
 晶領域にあるのに対し、開発品CはGehlenite初晶
 領域を回避した設計である。これらのことから開
 発品Cは、実機鑄造においてもGehleniteの生成
 が抑制されスラグフィルム中の結晶が均一に成長
 することで、シェル厚みの均一な確保が期待され
 る。

Conventional mold powder A had low crystal-
 lization temperature during casting due to low
 basicity (0.8). The solid slag sample in the cru-
 cible was entirely glass. There were breakout
 detector alarms and strand surface defects
 such as cracks and depressions when this mold
 powder was used in actual casting.

Conventional mold powder B had a higher
 crystallization temperature during casting
 because it had a higher basicity (1.0) than
 conventional mold powder A. However, not only
 crystals but also glass was observed on the
 surface of slag sample. When this mold powder
 was used in actual casting, the same problem
 occurred as when the powder A was used,
 although it was slightly improved compared to
 the powder A.

On the other hand, the crystallization tem-
 perature of the developed mold powder C dur-
 ing casting was lower than conventional mold
 powder B, but the formation of Gehlenite was
 prevented, and the slag sample in the crucible
 was crystallized uniformly. The crystals formed
 in the slag sample of powder C were Mayenite
 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{SiO}_2$) and Cuspidine. Mayenite has a
 lower melting point than Gehlenite, so it can be
 used without issues in actual casting.

Figure 3 shows the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ternary
 phase diagram. The original composition of the
 slag and the composition during casting of the
 conventional mold powder A and B and the
 developed mold powder C were plotted. The
 slag during casting of the conventional mold
 powder A and B was in the Gehlenite primary
 crystal region surrounded by the red frame in
 the phase diagram, while the developed mold
 powder C was designed to avoid this region.
 Therefore, when the developed mold powder C
 is used in actual casting, it is expected that the
 formation of Gehlenite will be prevented and
 the shell thickness will grow uniform.

4. Actual Casting Results

When the developed mold powder C was used
 in high Al medium carbon steel, no malfunction



Fig. 3 Change in chemical composition during casting.

4. 開発品の実機鋳造使用結果

高Al中炭素鋼種に開発品Cを適用したところ、ラボ評価にて期待されたとおり、BO予知誤警報や鋳片の縦割れ、ヘコミなどの表面欠陥は従来品使用時より改善され、問題なく使用されている。実機にて採取されたスラグフィルムからGehleniteは認められず、Mayenite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) およびCuspidineの生成が認められた。

5. 結言

高Al中炭素鋼の連続鋳造では、安定操業が難しく、鋳片表面品質が悪い問題があったが、モールドパウダー中の Al_2O_3 が著しく増加しても高融点鉱物が生成するのを抑制しつつ、適切な結晶性を持たせるモールドパウダーを開発した。本開発品は多くの製鉄所で使用され、安定操業と鋳片品質の向上に貢献している。

of breakout detector was caused and strand surface defects such as cracks and depressions were improved compared to the conventional powder. The Gehlenite was not formed in the slag film, and the formation of Mayenite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) and Cuspidine were confirmed.

5. Conclusion

In the casting of high Al medium carbon steel, the casting operation was not stable, and the steel quality was poor with conventional mold powder. In this study, we developed a new mold powder which has suitable crystal formation and prevents the formation of high melting point crystals even if the Al_2O_3 in the powder slag increases significantly. The newly developed mold powder has been used at many casters with stable operation and improvement of steel quality.

References

- 1) A. Kiyose, W. Yamada, K. Miyazawa, K. Watanabe : CAMP-ISIJ, **8** [4] 1011 (1995).
- 2) Y. Tago, Y. Higuchi, S. Fukagawa : CAMP-ISIJ, **8** [4] 1049 (1995).
- 3) Y. Sugitani and M. Nakamura : Tetsu-to-Hagané, **65** [1] 42-51 (1979).