

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6728934号
(P6728934)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 2 D 11/00 (2006.01)	B 2 2 D 11/00 A
B 2 2 D 11/108 (2006.01)	B 2 2 D 11/108 B
B 2 2 D 11/115 (2006.01)	B 2 2 D 11/108 F
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	B 2 2 D 11/115 D
C 2 2 C 38/14 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 Z

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-86992(P2016-86992)
 (22) 出願日 平成28年4月25日(2016.4.25)
 (65) 公開番号 特開2017-196626(P2017-196626A)
 (43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)
 審査請求日 平成30年12月6日(2018.12.6)

(73) 特許権者 000006655
 日本製鉄株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
 (74) 代理人 110000637
 特許業務法人樹之下知的財産事務所
 (72) 発明者 笹井 勝浩
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新
 日鐵住金株式会社内
 (72) 発明者 原田 寛
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新
 日鐵住金株式会社内
 (72) 発明者 諸星 隆
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新
 日鐵住金株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶鋼の連続铸造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋳型内メニスカス～鋳型下10mの間に誘導電磁攪拌装置を有する連続铸造装置を用いて、C：0.03～0.20質量%、Si：0.08～1.5質量%、Mn：0.5～3.0質量%、P：0.05質量%以下、S：0.002質量%以上、N：0.0005～0.01質量%、Nb：0.2質量%以下、V：0.2質量%以下、Mo：0.5質量%以下、酸可溶Al：0.03質量%以下、酸可溶Ti：0.1質量%以下、Ce、La、NdもしくはPrの内、少なくとも1種以上の合計：0.0003～0.02質量%、Ca：0.0001～0.004質量%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる溶鋼を鋳型内に注入し、該鋳型内溶鋼にBiおよびSnの内から1種以上を合計で0.0005～0.01質量%になるように添加せしめ、前記誘導電磁攪拌装置により水平面内において溶鋼の巡回流速を25～105cm/sとして溶鋼を巡回させながら铸造することを特徴とする溶鋼の連続铸造方法。

【請求項2】

タンディッシュ内でCaを0.0001～0.004質量%含有させた後に鋳型内に注入することを特徴とする請求項1に記載の溶鋼の連続铸造方法。

【請求項3】

タンディッシュ内溶鋼の直上に設置した中空カーボン電極から溶鋼側に向けてプラズマアークを発生させ、該中空カーボン電極の中空部からCaを含有する金属ワイヤー、または金属粒を該プラズマアーク中に供給することによりCaガスを溶鋼表面上に連続的に吹

き付けることを特徴とする請求項 2 に記載の溶鋼の連続鋳造方法。

【請求項 4】

B i および S n の内から 1 種以上を含有する金属ワイヤーを鋳型内溶鋼中に連続的に供給することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の溶鋼の連続鋳造方法。

【請求項 5】

B i および S n の内から 1 種以上を含有するモールドフラックスを鋳型内溶鋼表面上に供給することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の溶鋼の連続鋳造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

通常の連続鋳造鋳片の横断面には、中心にポロシティや偏析を伴う最終凝固部を取り囲むように配された中心近傍の粗い粒状晶部と、粗い粒状晶部を取り囲む粗い柱状晶部とが観察される。この粗い粒状晶と柱状晶とを微細な等軸晶にし、中心偏析やミクロ偏析を大幅に軽減することができれば、例えばスラブを薄板にした際には成形加工性が顕著に優れた薄板になり、また例えば厚板にした際には低温靱性に優れた厚板となる。本発明は、この粗い粒状晶と柱状晶を微細な等軸晶にできる溶鋼の連続鋳造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

非特許文献 1 には、等軸晶は溶鋼過熱度が低いと増加することから、等軸晶化には低温鋳造が有効であることが示されている。また、特許文献 1 には、誘導電磁攪拌装置を用いて、凝固界面近傍の溶鋼に一方向の旋回流を与え、柱状デンドライトを分断することにより柱状晶を等軸晶にする技術が記載されている。特許文献 2 には、等軸晶化促進剤として MgO を含有させた溶鋼を鋳型内に注湯すると共に、鋳片表層の清浄性を高めるため鋳型内で溶鋼を電磁攪拌しながら鋳造する方法が提案され、表面欠陥（電磁攪拌の洗浄効果）と内部欠陥（MgO による凝固組織の微細化効果）を同時に抑制する技術が開示されている。さらに、特許文献 3 には、タンディッシュ内でプラズマ加熱装置を用いて等軸晶化促進剤（MgAl₂O₄、Ce の酸化物、硫化物等）を溶鋼表面に吹き付け、鋳型内で等軸晶核を多数生成させることにより、鋳片中心近傍の粗い粒状晶を微細化する技術が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開昭 50 - 23338 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 33455 9 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 225153 号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】鉄鋼便覧第 3 版、II 製銑・製鋼、p. 653

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、低温鋳造では、溶融金属の過熱度を液相線に近い温度にし、これを浸漬ノズルから鋳型内に注入する必要があるため、浸漬ノズルの閉塞や鋳型内でのディッケル生成等の凝固異常を招く場合がある。このため、現状の連続鋳造では注入する溶融金属の過熱度は 20 ~ 30 K 程度を採用しており、このような温度条件では近年軽量化ニーズで生産量が増加してきている高強度薄鋼板の成形加工性や高強度厚板の低温靱性を改善できる程の微細等軸晶化は達成されていない。また、誘導電磁攪拌を用いる方法や等軸晶化促進剤を添加する方法についても、高強度鋼の材質が改善できるまでの十分な微細等軸晶が

50

得られているわけではなく、例えば等軸晶が生成し難いC含有率が0.1質量%以下の溶鋼に対しては、鑄片表層部の柱状晶までを十分に微細等軸晶化することは難しい。さらに言えば、MgO、MgAl₂O₄やCe酸化物の等軸晶化促進剤の効果は安定しておらず、他の酸化物の影響により凝固核生成能が低下するなど、従来知見していない変動要因が存在するものと推定される。

【0006】

本発明は、このような現状を鑑み、高強度鋼用鑄片（C含有率0.1質量%以下の鑄片まで含めて）において中心近傍の粗い粒状晶とそれを取り囲む粗い柱状晶を、安定して共に微細な等軸晶にできる溶鋼の連続鑄造方法の提供を課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような状況に鑑み、中心近傍の粗い等軸晶とそれを取り囲む粗い柱状晶を、安定して共に微細な等軸晶にできる連続鑄造方法およびそれを用いて鑄造した微細な凝固組織を有する連続鑄造鑄片を提供するために、凝固組織微細化元素と微細化効果の変動要因の解明、少量添加で効果を安定的に発揮する添加方法や添加場所に関して鋭意研究を重ね、得られた知見を連続鑄造工程の中で最適に組み合わせてプロセス設計することで本発明の完成に至った。

【0008】

その要旨は以下の通りである。すなわち、

(1) 鑄型内メニスカス～鑄型下10mの間に誘導電磁攪拌装置を有する連続鑄造装置を用いて、C：0.03～0.20質量%、Si：0.08～1.5質量%、Mn：0.5～3.0質量%、P：0.05質量%以下、S：0.002質量%以上、N：0.0005～0.01質量%、Nb：0.2質量%以下、V：0.2質量%以下、Mo：0.5質量%以下、酸可溶Al：0.03質量%以下、酸可溶Ti：0.1質量%以下、Ce、La、NdもしくはPrの内、少なくとも1種以上の合計：0.0003～0.02質量%、Ca：0.0001～0.004質量%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる溶鋼を鑄型内に注入し、該鑄型内溶鋼にBiおよびSnの内から1種以上を合計で0.0005～0.01質量%になるように添加せしめ、前記誘導電磁攪拌装置により水平面内において溶鋼の旋回流速を25～105cm/sとして溶鋼を旋回させながら鑄造することを特徴とする溶鋼の連続鑄造方法。

(2) タンディッシュ内でCaを0.0001～0.004質量%含有させた後に鑄型内に注入することを特徴とする上記(1)に記載の溶鋼の連続鑄造方法。

(3) タンディッシュ内溶鋼の直上に設置した中空カーボン電極から溶鋼側に向けてプラズマアークを発生させ、該中空カーボン電極の中空部からCaを含有する金属ワイヤー、または金属粒を該プラズマアーク中に供給することによりCaガスを溶鋼表面上に連続的に吹き付けることを特徴とする上記(2)に記載の溶鋼の連続鑄造方法。

(4) BiおよびSnの内から1種以上を含有する金属ワイヤーを鑄型内溶鋼中に連続的に供給することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか記載の溶鋼の連続鑄造方法。

(5) BiおよびSnの内から1種以上を含有するモールドフラックスを鑄型内溶鋼表面上に供給することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかひとつに記載の溶鋼の連続鑄造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、鑄片表層部と鑄片内部の凝固組織を、安定して共に微細に等軸晶化した連続鑄造鑄片を製造することができるため、高強度薄鋼板では成形加工性に、高強度厚板では低温靱性に優れた材料を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 タンディッシュ内溶鋼への効果的なCa添加方法を説明するための図。

【図2】 Ceを0.004質量%、Caを0.001質量%含有させた溶鋼の連続鑄造実

10

20

30

40

50

験における鑄片内部と鑄片表層部の平均等軸晶粒径におよぼす電磁攪拌流速の影響を示す図である。

【図3】Ceを0.004質量%、Caを0.001質量%含有させた溶鋼に鑄型内でBiを0.003質量%添加して連続鑄造した鑄片内部と鑄片表層部の平均等軸晶粒径におよぼす電磁攪拌流速の影響を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

凝固組織の形態は、凝固時の固液界面の温度勾配と凝固速度により決定され、温度勾配が小さい程、凝固速度が大きい程、等軸晶が形成され易くなる。しかし、実際の連続鑄造では鑄片表層から比較的内部まで柱状晶が成長しており、このような凝固組織形態を等軸晶主体に変える程の冷却条件の変更は難しい。そのような条件下で、凝固組織を微細等軸晶化するためには、等軸晶生成の核生成サイトを溶鋼中に分散させ、核生成頻度を上げることで微細等軸晶の形成を促進すること、界面活性効果の高い金属元素を用いて固液界面エネルギーを低下させ柱状晶自体を微細等軸晶化させる2つの方法が考えられる。本発明は、これら2つの凝固組織制御の原理を効果的に複合させ、鑄片全面に渡って凝固組織微細化効果を安定して最大限に引き出すための制御手段を明らかにすると共に、その制御手段を連続鑄造工程の中で最適に組み合わせてプロセス設計することにより完成させたものである。本発明の基本思想は、[1]等軸晶の核生成サイトとして有効に作用する酸化物・酸硫化物を溶鋼中に微細分散させ、これに電磁攪拌を加え溶鋼の過熱度を奪うことにより鑄片内部を安定的に微細等軸晶化させると共に、[2]鑄片表層部に固液界面エネルギーを低下させる金属元素を優先的に添加して、鑄型側から鑄片内部に向かって成長する柱状晶の微細化を図り、その上で電磁攪拌の旋回流でこの微細・脆弱な柱状晶を分断することにより鑄片表層部にも微細な等軸晶を生成させることにある。その結果として、鑄片全面に渡って微細な等軸晶組織を得ることが可能となる。

【0012】

上記基本思想を実現するための具体的方法と条件について、以下に述べる。まず、[1]の等軸晶核の生成サイトとなる酸化物・酸硫化物の条件であるが、Ti脱酸溶鋼にはチタニア系介在物が、Al脱酸溶鋼にはアルミナ系介在物が多数存在するが、これらの介在物は等軸晶核の生成サイトとはなり難く、さらに凝集・合体して粗大な酸化物となるため、等軸晶生成の核として有効に作用しない。これに対し、本発明者らは、溶鋼中にTiやAlよりも強脱酸元素であるCe、La、NdもしくはPrの内、少なくとも1種以上を添加し、チタニア系介在物およびアルミナ系介在物をCe酸化物、La酸化物、Nd酸化物、Pr酸化物、Ce酸硫化物、La酸硫化物、Nd酸硫化物、Pr酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物に改質することにより、比較的微細な酸化物・酸硫化物を溶鋼中に均一分散できること、これら酸化物・酸硫化物が微細な等軸晶生成の核になり易いことを見いだした。これは、チタニアやアルミナと比較して、Ce酸化物、La酸化物、Nd酸化物、Pr酸化物、Ce酸硫化物、La酸硫化物、Nd酸硫化物、Pr酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物が溶鋼と濡れ易いためだと考えられる。ここで、Ce、La、NdもしくはPrの内、少なくとも1種以上の合計添加量は0.0003~0.02質量%に規定した。これは、Ce、La、NdもしくはPrの内、少なくとも1種以上の合計添加量が0.0003質量%未満では等軸晶核生成サイトの量が少なくなることにより、反対に0.02質量%を超えると生成酸化物または酸硫化物が粗大化し易くなることにより、何れも鑄片内の凝固組織を微細な等軸晶にする効果が失われるためである。

【0013】

実際の連続鑄造では、空気やスラグなどによる溶鋼再酸化が生じ、溶鋼中で新たにアルミナ系介在物やチタニア系介在物が生成する。これら介在物の生成量が多くなると、等軸晶核生成サイトとなるCe酸化物、La酸化物、Nd酸化物、Pr酸化物、Ce酸硫化物、La酸硫化物、Nd酸硫化物、Pr酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物の表面に等軸晶核生成能の小さいアルミナ系介在物やチタニア系介在物が付着するため、所定のCe、La、NdもしくはPrの合計量を添加しても凝固組織微細化の効果が得にくく、最悪の

10

20

30

40

50

場合全く等軸晶化しないことを本発明者らは知見している。この知見は、不活性ガス雰囲気
でCeを添加して溶製した10kg溶鋼を不活性雰囲気と空気雰囲気で鑄型に注入し、
得られた鋼塊の凝固組織を観察した結果、不活性雰囲気での鑄造組織が微細等軸晶化する
のに対し、空気雰囲気の鑄造組織が粗大粒状晶化することで確認している。さらに、本発
明者らは、溶鋼の再酸化が生じる実プロセスでも、Ce、La、NdもしくはPrの添加
による凝固組織微細化効果を安定的に享受するためには、少量のCaを溶鋼中に添加し、
Ce、La、NdもしくはPrの酸化物・酸硫化物の表面に付着したアルミナ系介在物や
チタニア系介在物を低融点化すれば、溶鋼との濡れ性が改善されると共に、Ce、La、
NdもしくはPrの酸化物・酸硫化物の表面からアルミナ系介在物やチタニア系介在物が
洗淨され、Ce、La、NdもしくはPrの酸化物・酸硫化物の等軸晶核生成能が再生され
10
られることを見いだした。ここで、Ca濃度は0.0001~0.004質量%に規定した。
これは、Ca濃度が0.0001質量%未満では、溶鋼の再酸化が激しい場合、Ce、
La、NdもしくはPrの酸化物・酸硫化物の表面に付着したアルミナ系介在物やチタ
ニア系介在物を低融点組成にできないことにより、反対にCa濃度が0.004質量%を
超えると、等軸晶核生成サイトとなるCe、La、NdもしくはPrの酸化物・酸硫化物ま
でもが溶融し、付着していたアルミナ系介在物やチタニア系介在物を吸収して組成が大
きく変わることにより、何れの場合にも微細等軸晶化の機能が低下するためである。

【0014】

空気やスラグなどによる溶鋼再酸化は取鍋やタンディッシュ内溶鋼注入部で主に起こる
こと、Caの沸点は1487度であり、溶鋼の融点(純鉄1538度)よりも低く、溶鋼
20
添加時に急激なガス化が生じることから、再酸化で生成したアルミナ系介在物やチタ
ニア系介在物を効果的に低融点化するためには、溶鋼温度が比較的低温、再酸化介在物
が生成するタンディッシュ内の溶鋼注入部よりも下流側でCaを添加することが望ましい。
また、タンディッシュ内は浴深が浅く溶鋼静圧が低いので、ワイヤーなどでタンディッ
シュ底部にCaを添加しても爆発的なガス化でCaガスの多くが吹き抜け易く、歩留まり
低下の懸念がある。そこで、タンディッシュでの効果的なCaの添加方法として、本発
明者らは、図1に示すように、取鍋1内の溶鋼2を、タンディッシュ3を介して鑄型4
内に連続的に供給する連続鑄造設備5において、タンディッシュ内溶鋼2の直上に設
置された中空カーボン電極6とタンディッシュ3側に設置された固定電極7間に、直
流電源装置8を用いて電力を印加し、中空カーボン電極6の先端とタンディッシュ3
30
内溶鋼2の間にプラズマアーク9を発生させながら、Caワイヤー10(図1)やCa粒を
プラズマアーク9中に供給してガス化させ、そのCaガスを作動ガスと共に溶鋼表面
に吹き付ける方法を考案した。プラズマアークを安定して発生させCaのガス化を
促進するには、中空カーボン電極6側を陰極、固定電極7側を陽極とし電子を溶鋼
側に飛ばすことが好ましく、合わせて溶鋼加熱効果も高めることができる。カーボ
ン電極6の中空部にはCaワイヤー10やCa粒と共に、プラズマを発生させるための
アルゴン、窒素等の不活性ガスを作動ガスとして流通させる。これにより、Caガ
スをタンディッシュ内溶鋼に安定的に吸収させることが可能となる。

【0015】

次に、[1]の電磁攪拌の条件に関して述べる。一般に、電磁攪拌では、凝固界面の溶鋼
40
に旋回流を付与するため、この旋回流が柱状 dendrite を分断し、等軸晶化を促進す
ると考えられている。しかし、本発明者等の知見では、従来から言われている鑄片表
層部の凝固界面における柱状晶分断の効果は弱く、むしろ電磁攪拌により凝固シェ
ルと溶鋼間の熱伝達が促進され、鑄片内部の溶鋼過熱度を低下させる効果が高い
ことを見いだした。本発明の等軸晶核の生成促進では、この電磁攪拌の溶鋼過熱
度を低下させる効果を活用し、電磁攪拌により微細な酸化物・酸硫化物を起点に
生成した等軸晶核の再溶解を防止している。しかしながら、電磁攪拌による溶鋼
過熱度の低減効果を高めていくためには、旋回流速を速くする必要があり、その
場合微細な酸化物・酸硫化物が凝集・合体により粗大化し、等軸晶の核として有
効に機能しなくなる。そこで、C:0.08質量%、Si:0.5質量%、Mn:1.0質量%、
P:0.02質量%、S:0.003質量%、N:0.0
50

0.3質量%、酸可溶Al:0.025質量%、酸可溶Ti:0.04質量%、Ce:0.004質量%、Ca:0.001質量%の溶鋼を連続铸造する実験を実施し、鑄片内部と鑄片表層部の等軸晶粒径におよぼす電磁攪拌の旋回流速の影響を調査した。なお、分岐状柱状晶(分断されていない)、分断された分岐状柱状晶についても、その粒径を同時に評価できるように、等軸晶粒径は $2(a \cdot b)^{0.5}$ と定義した(aは結晶粒の長径、bは結晶粒の短径である。分断されていない分岐状柱状晶についてはひとつの枝をひとつの結晶粒とした。)。鑄片内部の平均等軸晶粒径は、鑄片1/4厚から内部における横断面の等軸晶粒径の平均値、鑄片表層部の平均等軸晶粒径は、表層から鑄片1/4厚における横断面の等軸晶粒径の平均値である。

【0016】

鑄片内部と鑄片表層部における平均等軸晶粒径におよぼす電磁攪拌流速の影響を図2に示す。図2から分かるように、鑄片内部の平均等軸晶粒径は溶鋼の旋回流速が25cm/s以上で3mm以下に、30cm/s以上で2mm程度まで小さくなるが、100cm/sを超えると反対に平均等軸晶粒径は大きくなり始め、105cm/s超では3mmを超えて粗大化する。この原因は、電磁攪拌の旋回流速が25cm/s以上、より明確には30cm/s以上になると鑄片内部で微細酸化物を起点に生成した等軸晶核の再溶解が抑制されるのに対し、旋回流速が100cm/sを超えると鑄片内部でCe酸化物やCe酸硫化物でも、凝集・合体による粗大化が進行し、等軸晶の核として機能し難くなり、105cm/sを超えると等軸晶核として機能しなくなるためだと考えられる。なお、鑄片表層部については、殆どが鑄型側から鑄片内部に向かって一定方向に揃った比較的長い分岐状柱状晶が成長しており、分断されていない分岐状柱状晶、分断した分岐状柱状晶、柱状晶を含む平均等軸晶粒径は粗大であった。これは、電磁攪拌による鑄片表層部の凝固界面における柱状晶分断の効果が比較的弱いためである。したがって、鑄片内部の凝固組織を微細な等軸晶にするためには、電磁攪拌の旋回流速を30~100cm/sに制御するのが望ましい。また、鑄型下10mよりも更に下方では、既に鑄片表層の凝固はほぼ完了しているため、誘導電磁攪拌は凝固の始まる鑄型内メニスカスの位置と鑄型下10mの位置との間に設置するのが効果的である。

【0017】

次に、[2]固液界面エネルギーを低下させる金属元素の選定であるが、鋼板材質に悪影響を与えることなく少量添加で界面活性効果が得られる元素としてBiおよびSnが有望であることを、これら金属元素を添加した10kg溶鋼の凝固実験で柱状晶間隔を評価することにより見いだした。柱状晶微細化の効果は、これら金属元素の内から1種以上を合計で0.0005質量%以上添加すれば十分であるが、0.01質量%を超えて添加すると鋼板が脆化し圧延時に端部に耳割れが発生した。このため、溶鋼中にはBiおよびSnの内から1種以上を合計で0.0005~0.01質量%になるように添加すればよい。さらに、BiおよびSnの添加場所は鑄片材質全体に悪影響を与え難く、なるべく鑄片表層部で柱状晶微細化の効果のみを最大限に享受できるように、鑄型内の溶鋼中に添加するのが望ましい。添加方法としては、BiおよびSnを含有する金属ワイヤーを直接鑄型内の溶鋼上部側に挿入するか、或いはBiおよびSnを含有するモールドフラックスを用いて供給することで、比較的鑄片表層部に効率的に添加できる。モールドフラックスを介して微細化元素を添加する方法としては、事前にBiやSnを混入させたモールドフラックスを使用する方法、添加直前にBiやSnをモールドフラックスに混入させながら鑄型内に供給する方法、鑄造中に一定の速度でBi粉やSn粉を湯面被覆しているモールドフラックス上に供給する方法、などが有効である。BiおよびSnの沸点は各々1560と2270であり、溶鋼の融点(純鉄1538)よりも高いため添加時に爆発的なガス化は生じない。さらに、BiとSnの密度は各々9.8g/cm³と7.3g/cm³であり、溶鋼の密度7.0g/cm³よりも重いことから、ワイヤーやパウダーから溶鋼表面に添加しても直ちに浮上してしまふことはなく、溶鋼中に比較的容易に添加できる。添加したBi、Snの含有量については、スラブ又は圧延鋼板から採取した試料の分析によって評価することができる。

10

20

30

40

50

【0018】

さらに、[2]の電磁攪拌の条件について述べる。ここでは、先に述べたように凝固界面における電磁攪拌の柱状晶分断効果が弱いことから、鋳型内にBiおよびSnを添加して、鋳型側から成長する柱状晶を微細・脆弱化させ、この柱状晶を電磁攪拌の弱い剪断力により効果的に分断し、鋳片表層部に微細な等軸晶を造り込むことが重要となる。そこで、C：0.08質量%、Si：0.5質量%、Mn：1.0質量%、P：0.02質量%、S：0.003質量%、N：0.003質量%、酸可溶Al：0.025質量%、酸可溶Ti：0.04質量%、Ce：0.004質量%、Ca：0.001質量%の溶鋼を鋳型内に注入し、該鋳型内で連铸パウダーを通してBiを0.003質量%添加する連続鋳造実験により、鋳片内部と鋳片表層部の平均等軸晶粒径におよぼす電磁攪拌の旋回流速の影響を調査した。結果を図3に示す。鋳片表層部の平均等軸晶粒径は、電磁攪拌による旋回流速が25cm/s以上になると3mm以下まで、旋回流速が30cm/s以上になると2mm程度まで小さくなり、さらに旋回流速が100cm/s超でもその効果は維持されている。これは、電磁攪拌の旋回流速が25cm/s以上になると、鋳型内でのBi添加により微細・脆弱化された柱状晶が電磁攪拌流により分断されはじめ、さらに30cm/s以上になるとより効果的に柱状晶の分断効果が得られ、鋳片表層部に微細等軸晶を生成できることを示す結果である。一方、図3から分かるように、溶鋼の旋回流速が30cm/s以上になると鋳片内部の平均等軸晶粒径は2mm程度まで小さくなるが、100cm/sを超えると反対に平均等軸晶粒径は大きくなり始める。この原因は、先の実験でも述べたように、電磁攪拌の旋回流速が30cm/s以上になると鋳片内部で微細なCe酸化物やCe酸硫化物を起点に生成した等軸晶核の再溶解が効果的に抑制されるのに対し、旋回流速が100cm/sを超えると鋳片内部でCe酸化物やCe酸硫化物でも、凝集・合体による粗大化が始まり、等軸晶の核として機能し難くなるためだと考えられる。したがって、鋳片全体を微細等軸晶化するには、電磁攪拌流速を30~100cm/sとすることが効果的である。

10

20

【0019】

電磁攪拌流速については、柱状晶や分岐状柱状晶組織が発達する通常の連続鋳造条件において、鋳造した鋳片の幅方向中央部の凝固組織をピクリン酸エッチングで現出し、柱状晶や分岐状柱状晶の傾きから流速を評価することができる。この方法によって予め電磁攪拌推力と電磁攪拌流速の関係を求めておき、本発明方法においても、目標とする電磁攪拌流速を得るための電磁攪拌推力を選択して電磁攪拌を実施すればよい。

30

【0020】

上記[1]と[2]の組み合わせによって、鋳片の表層から1/4厚、1/4厚から内部のそれぞれについて平均等軸晶粒径を3mm以下(電磁攪拌流速25~105cm/s)、望ましくは2mm以下(電磁攪拌流速30~100cm/s)の凝固組織を得ることができる。

【0021】

本発明は、上記説明からも分かるように、スラブへの適用に限られたものではなく、ブルームやピレットに適用しても、十分な凝固組織の微細化効果が得られる。

【0022】

本発明の溶鋼中の化学成分のうち、Ce、La、Nd、Pr、Ca、Bi、Snの限定理由についてはすでに述べたとおりである。最後に、これら以外の化学成分の限定理由について記載する。

40

【0023】

本発明では、溶鋼中の溶存(酸可溶)Al濃度は0.03質量%以下であり、これを超える酸可溶Al濃度では多量のアルミナ系介在物が残存し、それらをCe、La、NdもしくはPrの酸化物・酸硫化物に改質できないため、鋳片内の凝固組織を微細等軸晶化できない。アルミナ系介在物をCe酸化物、La酸化物、Nd酸化物、Pr酸化物、Ce酸硫化物、La酸硫化物、Nd酸硫化物、Pr酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物に改質し、等軸晶の核生成能を高めるためには酸可溶Al濃度は低い方が良く、下限値は0質量

50

%を含む。

【0024】

また、酸可溶Ti濃度も高くなり過ぎると、チタニア系介在物をCe酸化物、La酸化物、Nd酸化物、Pr酸化物、Ce酸硫化物、La酸硫化物、Nd酸硫化物、Pr酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物に改質できなくなることから酸可溶Ti濃度は0.1質量%以下とし、下限値は0質量%を含む。また、溶鋼成分のばらつきと材質劣化を防止する観点から、溶存酸素をAlまたはTiである程度脱酸しておくことが好ましく、その要件からAlもしくはTiの1種または2種を添加後の酸可溶(溶存)Al濃度と酸可溶(溶存)Ti濃度の合計は、少なくとも0質量%超が好ましい。酸可溶Al濃度と酸可溶Ti濃度の合計が0.0005質量%以上であるとより好ましい。さらに、酸可溶Al濃度、酸可溶Ti濃度とは、酸に溶解したAl量とTi量を測定したもので、溶存Alと溶存Tiは酸に溶解し、アルミナやチタニアは酸に溶解しないことを利用した分析方法である。ここで、酸とは、例えば塩酸1、硝酸1、水2の割合で混合した混酸である。

10

【0025】

Cは鋼板の強度を確保するために必須の元素であり、高強度鋼板を得るためには少なくとも0.03質量%が必要である。しかし、過剰に含まれると、Ti等の添加元素によりCを固定したり、冷却条件を駆使しても、伸びフランジ特性に好ましくないセメント相の生成が避けられないので0.20質量%以下とする。

【0026】

Siは曲げ性の劣化を比較的抑えて、強度向上に寄与する元素であり、その効果を発揮するためには0.08質量%以上の添加が必要である。過剰に添加すると溶接性や延性に悪影響を及ぼすので1.5質量%を上限とする。

20

【0027】

MnはC、Siとともに鋼板の高強度化に有効な元素であり、0.5質量%以上は含有させる必要があるが、3.0質量%を超えて含有させると延性が劣化するため上限を3.0質量%とする。

【0028】

Pは固溶強化元素として有効であるが、偏析による加工性の劣化が懸念されるので0.05質量%以下にする必要がある。固溶強化の必要がなければPを添加する必要はなく、Pの下限値は0質量%を含む。

30

【0029】

Sは、MnSの粗大な延伸介在物を形成して加工性を劣化させるため、従来はS濃度0.002質量%の極低硫化が加工性確保に必須であったが、本発明では微細で硬質なCe酸化物、La酸化物、Nd酸化物、Pr酸化物、Ce酸硫化物、La酸硫化物、Nd酸硫化物、Pr酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物上にMnSを析出させ、圧延時にも変形が起こりにくく、介在物の延伸を防止しているため、S濃度の上限値は特に規定しない。しかしあまりS濃度が高過ぎると、MnSの変形を抑制するCe、La、Nd、或いはPrの酸化物・酸硫化物が多量に必要となり、それに伴いCe、La、NdもしくはPrの内、少なくとも1種以上の合計添加量が0.02質量%を超えるため、生成酸化物または酸硫化物が粗大化し易くなる不都合があり、0.02質量%以下が望ましい。また、S濃度は従来並の0.002質量%未満に低減するためには、二次精錬で脱硫処理を相当強化する必要があり、脱硫処理コストが高くなりすぎることで、且つ本発明の副次的なMnSの形態制御の効果を享受しにくくなるためS濃度の下限値は0.002質量%とする。

40

【0030】

Nは添加し過ぎると、微量なAlであっても粗大な析出物を生成し、加工性を劣化させるので、0.01質量%を上限とする。一方、0.0005質量%未満とするにはコストがかかるので、0.0005質量%を下限とする。

【0031】

Nb、Vはより高い強度を得るために添加する元素であり、これら元素と結合して形成される炭窒化物による析出強化を利用するものである。析出強化は、これら元素の単独、

50

或いは複合添加で得られるが、過度の添加は加工性を劣化させるため、これら元素の1種または2種でそれぞれ0.2質量%を上限とする。強度向上効果を得るためには、それぞれ0.005質量%以上添加することが好ましい。

【0032】

Moも強度を向上させるために用いられる元素であるが、主に焼き入れ性を高めるために添加される。過度に添加すると、延性の劣化を招くことから0.5質量%を上限とする。焼き入れ性を確保する場合には、0.05質量%以上添加することが好ましい。Nb、V、Moは含有しなくても良い。

【0033】

材質確保の観点から主要な添加元素は以上であるが、スクラップの利用による微量のCu、NiおよびCr等の不可避的不純物としての混入は、本発明を損なうものではない。

【実施例】

【0034】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、図1に基づいて本発明について説明する。

【0035】

表1のCa、Bi、Snを除く化学成分を含有する溶鋼300tを溶製した。表1のCa、BiおよびSnの成分値に応じて、取鍋またはタンディッシュ3(容量50t)でCaを溶鋼中にワイヤー添加すると共に、鑄型4内では溶鋼中にBiとSnをワイヤー添加しながら鑄造した。なお、表1の試験番号11、13、15については、BiおよびSnの内から1種以上を含有するモールドフラックスを鑄型内溶鋼11の表面上に供給して連続鑄造した。鑄片サイズは厚み250mm×幅1500mmで、鑄造速度は1.3m/minである。

【0036】

誘導電磁攪拌装置13は鑄型内メニスカス12に設置されており、鑄造中はこの誘導電磁攪拌装置13に500A、周波数2Hzの電流を流して溶鋼を40cm/sで攪拌した。一部の試験(試験番号16、17、18)では、誘導電磁攪拌装置13の電流を変化させ、溶鋼を90cm/s、25cm/sおよび105cm/sで攪拌した。電磁攪拌流速については、前述のように、鑄造した鑄片の幅方向中央部における柱状晶や分岐状柱状晶の傾きから流速を評価した。

【0037】

Ca濃度が0.001質量%未満の試験(試験番号11、12、13)ではCaワイヤーを取鍋内で添加、Ca濃度が0.001質量%以上0.002質量%以下の試験(試験番号1、2、3、16、17、18、19)ではCaワイヤーをタンディッシュ内で添加、さらにCa濃度が0.002質量%超の試験(試験番号6、7、8)では図1に示すようにタンディッシュ内溶鋼2の直上に設置した中空カーボン電極6の上部から金属Caワイヤー10を中空部に供給することにより、プラズマアークを発生させながらCaガスを溶鋼表面に吹き付けた。中空カーボン電極6の直径は120mm、中空部の内径は10mm、作動ガスとしてArガスを250Nl/分の流量で流した。中空カーボン電極側を陰極、溶鋼側を陽極として600KWの電力を印加した。

【0038】

凝固組織の観察は、空気による再酸化の激しい鑄造初期(空のタンディッシュを溶鋼で充填させるまでの部位:0~50t程度鑄造)、再酸化の少ない鑄造中期(タンディッシュ内の溶鋼が充填した以降の定常部位:50~250t程度鑄造)、鍋スラグの巻き込みによる再酸化の激しい鑄造末期(タンディッシュ内溶鋼が減少し始める部位:250~300t程度鑄造)で実施した。

【0039】

前述のとおり、鑄片内部の平均等軸晶粒径は、鑄片1/4厚から内部における横断面の等軸晶粒径の平均値とした。また、鑄片表層部の平均等軸晶粒径は、表層から鑄片1/4厚における横断面の等軸晶粒径の平均値とした。なお、分岐状柱状晶(分断されていない)、分断された分岐状柱状晶についても、その粒径を同時に評価できるように、等軸晶粒

10

20

30

40

50

径は $2(a \cdot b)^{0.5}$ と定義した (a は結晶粒の長径、 b は結晶粒の短径である。分断されていない分岐状柱状晶についてはひとつの枝をひとつの結晶粒とした。)。

【 0 0 4 0 】

本実験で得られた鑄片の凝固組織を調査した結果を表 2 に示す。表 1、表 2 において、本発明範囲を外れる数値にアンダーラインを付している。

【 0 0 4 1 】

本発明の実施例である試験番号 1、6、11、16、17、18 では、等軸晶の核生成サイトとして有効な C e 酸化物、L a 酸化物、N d 酸化物、P r 酸化物、C e 酸硫化物、L a 酸硫化物、N d 酸硫化物、P r 酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物を溶鋼中に微細分散させ、これに電磁攪拌を加え溶鋼の過熱度を奪うこと、さらに溶鋼の再酸化が激しく、C e、L a、N d、或いは P r の酸化物・酸硫化物の等軸晶核生成能が低下する鑄造初期と末期において、C a 添加の効果で等軸晶核の生成能の低下を補うことにより、鑄造全期にわたって鑄片内部を粒径 3 m m 以下に微細等軸晶化した。合わせて、鑄型内で固液界面エネルギーを低下させる B i および S n を添加して、鑄型側から鑄片内部に向かって成長する柱状晶の微細・脆弱化を図り、その上で電磁攪拌の旋回流でこの微細・脆弱な柱状晶を分断することにより、鑄造全域で鑄片表層部にも粒径 3 m m 以下の微細等軸晶を生成させることに成功した。

【 0 0 4 2 】

一方、比較例である試験番号 2、7、12 では鑄型内での B i および S n 添加を実施しなかったため鑄片表層部の分岐状柱状晶が粗大化し、比較例である試験番号 3、8、13 では等軸晶の核生成サイトとして有効な C e、L a、N d、或いは P r を溶鋼中に含有させなかったため鑄片内部の等軸晶が粗大化し、さらに比較例である試験番号 4、9、14 では C e、L a、N d、或いは P r の含有もなく、鑄型内での B i および S n 添加もなく、さらに C a 添加もなかったため、鑄片内部と表層部の何れにおいても等軸晶は粗大化した。

【 0 0 4 3 】

さらに、C a 添加しなかった比較例の試験番号 5、10、15 では、鑄造中期では凝固組織は微細化したものの、溶鋼再酸化の激しい鑄造初期と鑄造末期では、C e、L a、N d、或いは P r を添加したにも関わらず、鑄片内部の等軸晶は粗大化した。これは、溶鋼再酸化で生じた多量のアルミナ系介在物やチタニア系介在物が、等軸晶核生成サイトの C e 酸化物、L a 酸化物、N d 酸化物、P r 酸化物、C e 酸硫化物、L a 酸硫化物、N d 酸硫化物、P r 酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物の表面に付着したことにより、等軸晶微細化能を消失したためである。

【 0 0 4 4 】

また、C e を過剰添加した比較例の試験番号 19 では、生成した等軸晶核生成サイトの C e 酸化物、C e 酸硫化物、或いはこれらの複合酸化物が粗大化したため、鑄片内部の等軸晶は粗大化した。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

【 表 1 】

試験 番号	区分	化学成分(質量%、残部はFeおよび不可避の不純物)																	
		C	Si	Mn	P	S	N	Nb	V	Mo	酸可溶 Al	酸可溶 Ti	Ce	La	Nd	Pr	Bi	Sn	Ca
1	本発明例	0.035	0.94	1.34	0.010	0.0025	0.0028	0.021	0.021	0.021		0.026	0.040		0.0015	0.0012	0.0005	0.0004	0.0010
2	比較例	0.035	0.94	1.34	0.010	0.0025	0.0029	0.020	0.020	0.021		0.025	0.040	0.0015	0.0012				0.0010
3	比較例	0.035	0.93	1.32	0.011	0.0040	0.0030	0.022	0.022	0.022		0.026	0.039			0.0006	0.0008	0.0010	
4	比較例	0.035	0.92	1.32	0.011	0.0040	0.0032	0.020	0.022	0.022		0.027	0.039						
5	比較例	0.035	0.94	1.34	0.010	0.0025	0.0028	0.021	0.021	0.021		0.026	0.040		0.0017	0.0006	0.0004		
6	本発明例	0.080	0.21	1.08	0.012	0.0040	0.0030				0.09	0.014	0.016		0.0200	0.0060			0.0030
7	比較例	0.080	0.21	1.08	0.012	0.0040	0.0032				0.09	0.013	0.015		0.0190				0.0030
8	比較例	0.082	0.19	1.10	0.010	0.0030	0.0033				0.10	0.020	0.015			0.0040			0.0030
9	比較例	0.080	0.19	1.10	0.010	0.0030	0.0034				0.10	0.020	0.016						
10	比較例	0.080	0.21	1.08	0.012	0.0040	0.0030				0.09	0.014	0.016	0.0022		0.0050			
11	本発明例	0.185	1.30	1.40	0.015	0.0030	0.0030					0.018		0.0020	0.0010	0.0080	0.0010	0.0002	0.0002
12	比較例	0.185	1.30	1.50	0.015	0.0030	0.0030					0.010	0.080		0.0020				0.0002
13	比較例	0.184	1.30	1.60	0.014	0.0030	0.0029					0.012	0.081				0.0080	0.0002	0.0002
14	比較例	0.183	1.30	1.50	0.014	0.0030	0.0028					0.011	0.078						
15	比較例	0.183	1.30	1.40	0.015	0.0030	0.0030					0.010	0.100		0.0020	0.0070	0.0010		
16	本発明例	0.033	0.92	1.34	0.010	0.0025	0.0030	0.020	0.020	0.020		0.025	0.040	0.0027			0.0010	0.0010	0.0010
17	本発明例	0.035	0.95	1.33	0.010	0.0025	0.0028	0.021	0.021	0.021		0.024	0.038	0.0014	0.0012	0.0030			0.0010
18	本発明例	0.036	0.92	1.32	0.010	0.0025	0.0028	0.021	0.021	0.021			0.070	0.0012	0.0010	0.0020	0.0010	0.0010	0.0010
19	比較例	0.180	1.50	1.40	0.015	0.0030	0.0032					0.011	0.060	0.0210		0.0070	0.0010	0.0010	0.0010

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

試験番号	区分	Ca添加方法	電磁攪拌流速 (cm/s)	铸造初期平均 等軸晶粒径(mm)		铸造中期平均 等軸晶粒径(mm)		铸造末期平均 等軸晶粒径(mm)	
				铸件 内部	铸件 表層部	铸件 内部	铸件 表層部	铸件 内部	铸件 表層部
1	本発明例	TD内ワイヤー添加	40	2.2	2.1	2.0	2.1	2.2	2.1
2	比較例	TD内ワイヤー添加	40	2.1	4.7	2.1	4.8	2.0	4.8
3	比較例	TD内ワイヤー添加	40	4.7	2.1	4.7	2.0	4.8	2.2
4	比較例	なし	40	4.9	4.6	4.7	4.5	4.8	4.5
5	比較例	なし	40	4.8	2.1	2.1	2.0	4.7	2.1
6	本発明例	TD内プラスマ添加	40	1.9	2.0	1.9	2.0	1.9	2.0
7	比較例	TD内プラスマ添加	40	1.9	4.8	1.8	4.6	2.0	4.7
8	比較例	TD内プラスマ添加	40	4.9	2.0	4.9	2.1	4.8	2.0
9	比較例	なし	40	4.9	4.9	4.7	4.9	4.8	4.9
10	比較例	なし	40	4.9	2.0	1.9	2.1	4.9	2.1
11	本発明例	取鍋内ワイヤー添加	40	1.9	2.1	1.9	1.9	2.0	1.9
12	比較例	取鍋内ワイヤー添加	40	1.8	4.6	1.8	4.6	1.9	4.8
13	比較例	取鍋内ワイヤー添加	40	4.6	2.0	4.7	2.0	4.9	2.0
14	比較例	なし	40	4.9	4.8	4.9	4.7	4.9	4.7
15	比較例	なし	40	4.8	2.1	1.8	2.0	4.9	2.0
16	本発明例	TD内ワイヤー添加	90	1.7	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8
17	本発明例	TD内ワイヤー添加	25	2.9	3.0	2.9	3.0	3.0	3.0
18	本発明例	TD内ワイヤー添加	105	3.0	1.8	3.0	1.9	2.9	1.8
19	比較例	TD内ワイヤー添加	40	4.7	2.2	4.8	2.0	4.8	2.2

【 符号の説明 】

【 0047 】

- 1 取鍋
- 2 溶鍋
- 3 タンディッシュ
- 4 鑄型
- 5 連続鑄造設備
- 6 中空カーボン電極
- 7 固定電極
- 8 直流電源装置
- 9 プラズマアーク
- 10 Caワイヤー
- 11 溶鍋
- 12 メニスカス

10

20

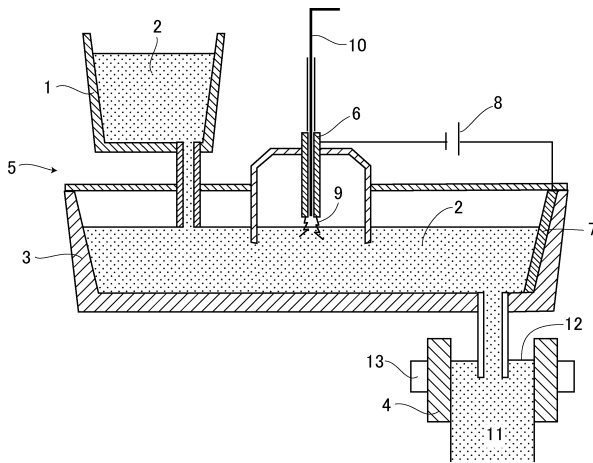
30

40

50

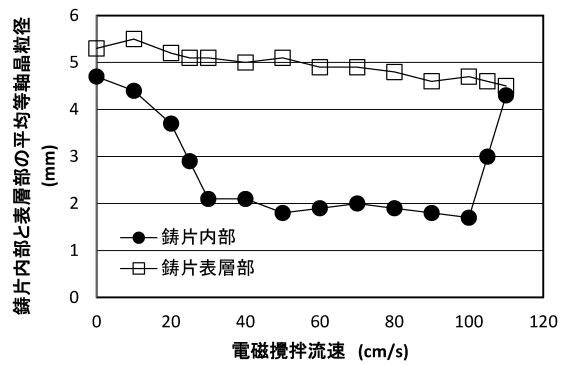
1 3 誘導電磁攪拌装置

【図1】



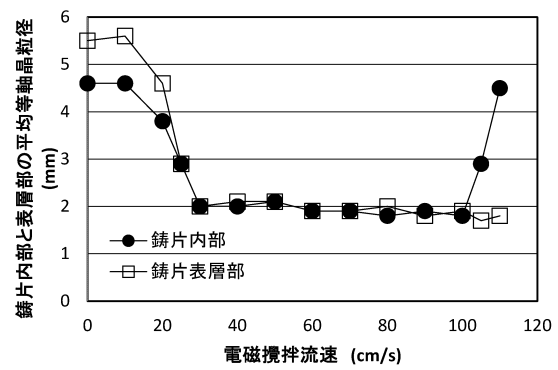
【図2】

図2:0.004%Ce+0.001%Ca連続铸造実験



【図3】

図3:0.004%Ce+0.001%Ca+0.003%Bi連続铸造実験



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 C 38/14

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特開2003-129183(JP,A)
特開2005-177848(JP,A)
特開2008-290103(JP,A)
特開2001-105104(JP,A)
特開2000-061598(JP,A)
特開2000-312953(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 2 2