

論 文

UDC 669.046.554 : 669.046.516 : 669.046.558.5

取鍋内溶鋼への合金弾打込み技術の開発*

玉本 茂**・佐々木寛太郎***・梨和 甫**
 杉田 宏**・森 明 義**

Development of Alloy Bullets Shooting Method into Molten Steel in Ladle

Shigeru TAMAMOTO, Kantaro SASAKI, Hajime NASHIWA,
 Hiroshi SUGITA, and Akiyoshi MORI

Synopsis:

The bullets shooting method has been developed as one of the alloy adding technologies into ladle.

The characteristic of this method is that it is very effective for adding the elements whose properties are distinctive in terms of high vapour pressure, low specific weight, and high affinity with oxygen.

By utilizing this method, several effects have been obtained.

These are as follows.

1) The shooting method of aluminium gives a much higher aluminium yield of addition compared with the conventional method, and the amount of aluminium addition becomes 80% of that in the conventional method for killed steel. In addition to this effect the scatter in soluble aluminium content in products has been reduced to about 1/3 and the steel quality has been improved.

2) SCAT is a comprehensive system of calcium adding technique by utilizing the shooting method, and gives a high and stable yield of calcium. By adopting SCAT the shape and distribution of inclusions in steel are altered, and this results in the improvement of mechanical properties such as low temperature toughness, elongation and notch impact toughness in *T* and *Z* directions, and toughness in welded zone.

3) It has become possible to control baron content in steel precisely by utilizing the shooting method combined with other technical developments, and thereby to obtain the targetted mechanical properties. Further development in ladle treatments is expected and especially the bullets shooting method will take a significant part in this area.

1. 緒 言

取鍋内溶鋼への合金添加は、従来は精錬炉から出鋼中にホッパーより切り出すとか人力による投入が主であり成分的中精度も十分に満足できるものではなかつた。一方、鋼材の使用分野が高級化、複雑化するにつれ、性能面では高張力、低温靱性、高衝撃性能、溶接性など¹⁾の要求が苛酷になり、各成分元素含有量の許容範囲を狭くかつ、介在物の形態転換までもせざるを得ない現状にある。上述のごとく合金鉄添加技術のいかんは鋼材の基本的性能を決定するものであり、種々の改善がなされて来たが^{2)~7)}、強脱酸、低融点、小比重などの性質を有する合金元素については、添加歩留の低さ、バラツキの大きさなどで問題が多く抜本的な対策の確立が望まれていた^{8)~9)}。

著者らは、こうした事態に対処し、合金元素を弾形状に成型して取鍋内溶鋼中に打ち込み添加する技術を実用化し、多大の成果を挙げている。

本技術は特に Al, Ca, B, Mg などの微量元素の添加に威力を発揮しているが、C, Mn などの成分の微量調整又は発泡弾として、取鍋内溶鋼の攪拌処理にも適用拡大されており、以下にその内容について報告する。

2. 合金鉄弾打ち込みの基礎的検討

弾添加の理論は以下の4つの過程について弾の挙動を説明することにある。

- (i) 溶鋼表面での衝撃抵抗
- (ii) 溶鋼内での突進
- (iii) 溶鋼内での浮上
- (iv) 溶鋼内での弾の溶解

* 昭和52年3月3日受付 (Received Mar. 3, 1977)

** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1850 Minato Wakayama 640)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

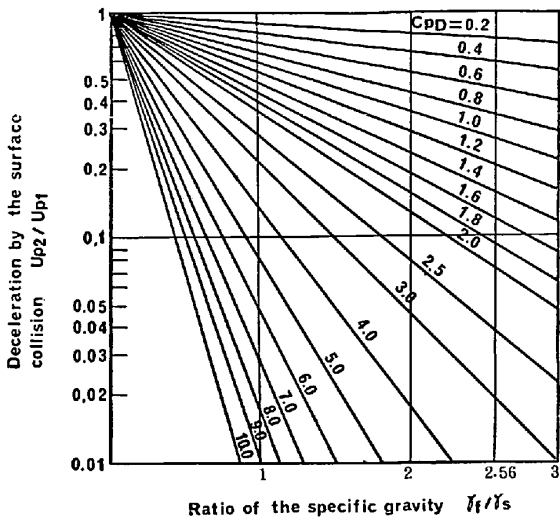


Fig. 1. The effect of γ_f/γ_s and C_{pD} on deceleration by the surface collision.

これらの過程の中で(iv)は合金鉄弾の種類に応じて変動するものであり経験的にその速度を把握しなければならないので、ここでは(i)~(iii)の挙動について述べる¹⁰⁾。(i)の段階での運動方程式は(1)式で表わされFig. 1の相関図が得られる。

$$U_{P_1}/U_{P_2} = \nu = \exp(\gamma_f C_{pD}/2\gamma_s) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、

U_{P_1} = 突入直前の弾速, U_{P_2} = 溶鋼表面直下の弾速;
 C_{pD} = 表面衝撃抵抗係数, γ_f = 溶鋼の比重量,
 γ_s = 弾の比重量, ν = 表面衝撃減速率

(ii)の過程では、その運動方程式は(2)式で表わされる。

$$(W_s/g)(du/dt) = -(\gamma_f - \gamma_s)W_s/\gamma_s - \gamma_f C_D S U^2/2g \dots\dots\dots (2)$$

ただし W_s = 弾の重量, g = 重力加速度
 U = 弾の速度, s = 弾の基準断面積
 C_D = 突進抵抗係数

ここで比浮力を b , 突進損率を η_p とし、それぞれを(3)(4)式で定義すると(5)式が得られる。

$$b = (\gamma_f - \gamma_s)g/\gamma_s \dots\dots\dots (3)$$

$$\eta_p = \gamma_f C_D S/2\gamma_s V \dots\dots\dots (4)$$

ただし V = 弾の体積

$$du/dt = -b - \eta_p U^2 \dots\dots\dots (5)$$

突入深さ($u = 0$ となる深さ)を X として(5)式を解くと溶鋼表面直下の弾速度 U_{P_2} , 突入所要時間 T_p は(6)(7)式で表わされ、また比浮力 b 及び突進損率 η_p もそれぞれ(8)(9)式に変換され前者が単位質量当りに働く浮力、後者が単位運動エネルギー当りの粘性抵抗の1/2を意味することがわかる。

$$U_{P_2} = \sqrt{b/\eta_p} \tan \cos^{-1} \exp(-\eta_p X) \dots\dots\dots (6)$$

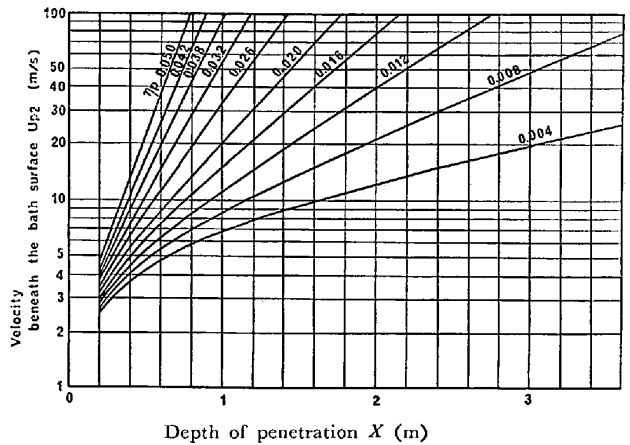


Fig. 2. The influence of rushing drag efficiency η_p on the relation between the bullet velocity beneath the bath surface U_{p_2} and the depth of penetration X .

$$T_p = (1/\sqrt{b\eta_p}) \tan^{-1} \sqrt{b/\eta_p} U_{P_2} \dots\dots\dots (7)$$

$$b = (\gamma_f - \gamma_s) V/(W_s/g) \dots\dots\dots (8)$$

$$\eta_p = (\gamma_f C_D S U^2/2g)/(2W_s U^2) \dots\dots\dots (9)$$

また Fig. 2 に溶鋼表面直下の弾速と突入深さ及び突進損率のそれぞれの相関を示す。

(iii)の過程の方程式は(10)式で表わされる。

$$(W_s/g)(du/dt) = (\gamma_f - \gamma_s)W_s/\gamma_s - \gamma_f U^2 C_{BD} S/2g \dots\dots\dots (10)$$

浮上損率 η_B を(11)式で定義すると定常状態では(12)(13)(14)式が得られ、浮上抵抗係数 C_{BD} は(15)式で表わされる。

$$\eta_B = \gamma_f C_{BD} S/2\gamma V \dots\dots\dots (11)$$

$$du/dt = 0 \dots\dots\dots (12)$$

$$U_B = \sqrt{b/\eta_B} \dots\dots\dots (13)$$

$$T_B = X/\sqrt{b/\eta_B} \dots\dots\dots (14)$$

ただし、 U_B = 終速度, T_B = 浮上に要する時間

$$C_{BD} = b/(\gamma_f S U_B^2/2\gamma_s) V \dots\dots\dots (15)$$

一方、上述の運動方程式では解明できない弾の浮上挙動を調査するため、木製弾による水模型実験を行なった結果、Fig. 3 に示すごとく、鉛直浮上様式とラセン浮上様式のあることが判明し、弾の溶解位置がランダムになり取鍋内溶鋼の成分の均一性と言う点では好都合であることが確認された。

また両様式とも弾の水平からの傾き α は等しく、かつ速度の鉛直成分も等しいことが確認された。

さらに弾形状を決定すべく同じ実験により L'/D (胴長/胴径) の変化の差を調べた結果を Fig. 4, Fig. 5 に示すが、その結果 L'/D は 11 以上が望ましいことがわかった。

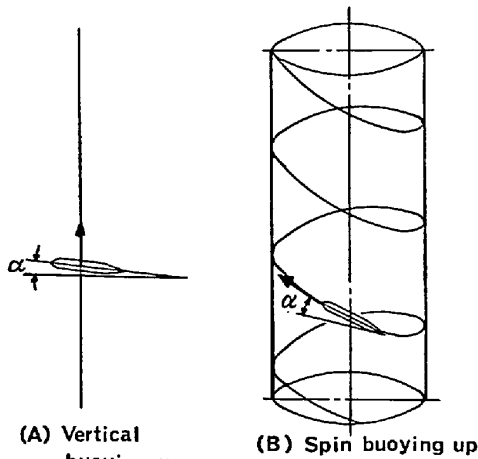


Fig. 3. Types of buoying up.

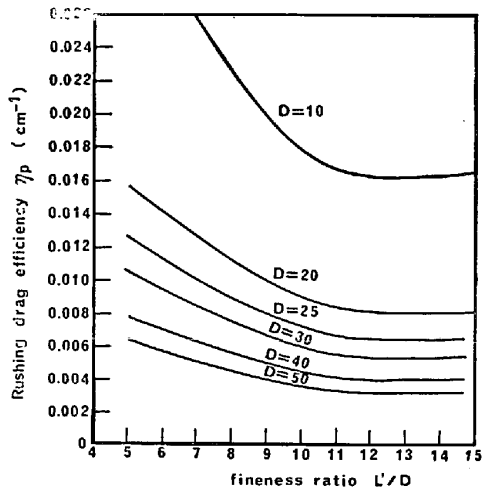


Fig. 4. The relation between the rushing drag efficiency η_p and the fineness ratio L/D .

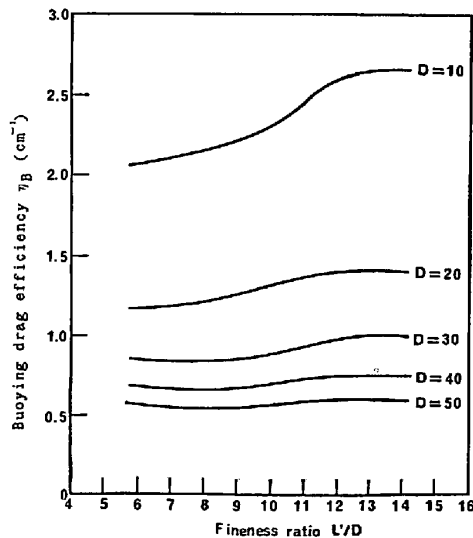


Fig. 5. The relation between the buoying drag efficiency η_B and the fineness ratio L/D .

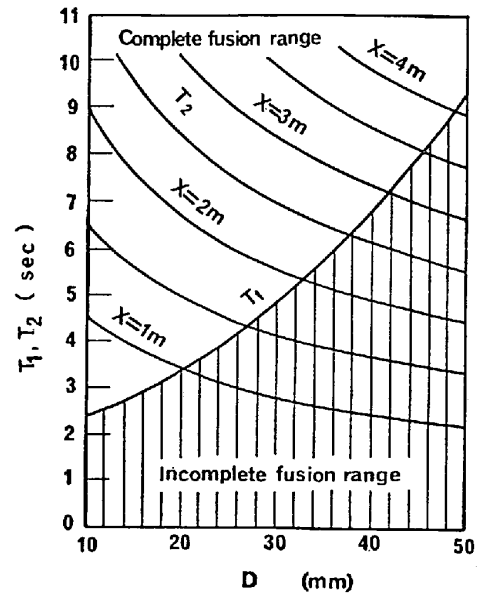


Fig. 6. Condition of complete fusion under the bath surface.

T_1 : Melting time of the aluminum bullet.
 T_2 : Time for rushing down and buoying up.

弾の径については、その溶解を考慮する必要があり、アルミニウム弾の場合における突入深さと溶解速度の関係を Fig. 6 に示す。実用面では完全溶解を前提として、取鍋深さに応じた弾直径を決める必要がある。

3. 合金鉄弾発射装置

合金鉄弾を発射する方法については火薬、圧縮ガス、スプリング、電磁力、遠心力など種々の方法が考えられるが、連続発射機構の必要性や製鋼工場という特殊性を考えると圧縮ガスを動力とするのが最適と考えられる。また弾の発射は通常の火器などと比べると比較的遅い初速度で行なわれ、かつ命中精度も厳しくないため銃身はライフレングのない滑腔銃身を使用する。したがって添加片と銃身との摩擦も少なく、比較的低い発射圧力で発射が可能となる。発射圧力 P_a が一定に保たれ、また銃身と弾の摩擦を無視すればエネルギー保存則より(16)式が成り立つ。

$$W_s U_a^2 / 2g = P_a \pi D^2 L_b / 4 \dots \dots \dots (16)$$

ただし、 L_b = 銃身の加速長、 U_a = 発射初速度
 (16)式より(17)式が得られる。

$$U_a = \sqrt{\pi g P_a D^2 L_b / 2 W_s} \dots \dots \dots (17)$$

また発射された弾は通常、ガイドを通じて取鍋内溶鋼へ添加されるがガイドでの弾速減速率を ξ 、表面衝撃弾速減速率を ν とすれば次の関係が成り立つ。

$$\xi = U_{G_2} / U_{G_1} \dots \dots \dots (18)$$

$$\nu = U_{P_1} / U_{P_2} \dots \dots \dots (19)$$

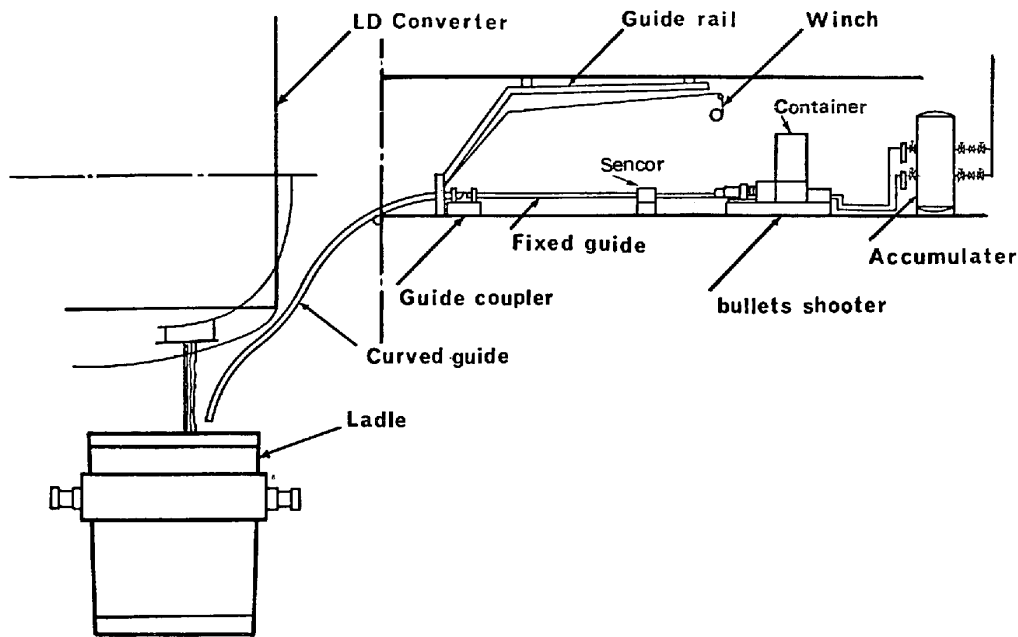


Fig. 7. Arrangement of bullets shooter.

ただし、

U_{G1} = ガイド入口弾速, U_{G2} = ガイド出口弾速,

U_{P1} = 溶鋼表面直上弾速, U_{P2} = 溶鋼表面直下弾速

$U_{G2} = U_{P1}$, $U_a = U_{G1}$ が成り立つのでこれと (6) 式より, (20) 式が得られる.

$$U_a = (\nu/\xi) U_{P2} = (\nu/\xi) (\sqrt{b/\eta_P}) \tan \cos^{-1} \exp(-\eta_P X) \dots \dots \dots (20)$$

(17) 式, (20) 式を用いて実用面への適用を図ればよい。かかる検討の上, 製作された弾発射装置の一例の全体図を Fig. 7 に, その系統図を Fig. 8 に示す。

上記発射装置により弾が取鍋内溶鋼へ添加される。

4. 合金鉄弾の適用例

4.1 Al 添加への適用

4.1.1 経緯

溶鋼の脱酸度や鋼塊中の Al 含有量をできるだけ狭い目標範囲に調整させ, 鋼塊の品質並びに製品の性質を安定させることは, 製鋼過程において非常に重要なことである。一方, 溶鋼の Al 脱酸は通常出鋼時に金属アルミニウムあるいは Fe-Al 鋼塊を人手あるいはシュートを用いて自然落下させることにより添加する方法が採用されている。しかしながら, Al と溶鋼の大きな比重差のため, Al を溶鋼内の十分深い位置まで到達させることは困難であり, そのため一部の Al は溶鋼表面に浮上して大気や鋼滓により酸化消耗され, 添加歩留の低下と不安定さをもたらす。これに対処するため, 各種添加方法の改善がなされているが, ここでは Al の弾添加法につ

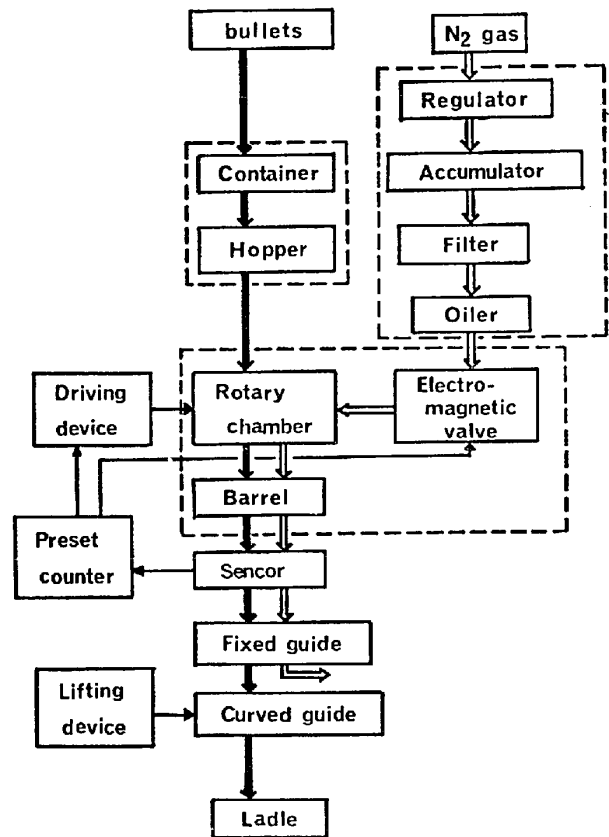


Fig. 8. The system of bullets shooting method.

いて述べる。

4.1.2 Al 添加歩留の向上とバラツキ減少, 出鋼時の Al 質量バランスは次式で与えられる。

$$Al_{add} = Al_O + Al_{sol.Al} + Al_{unknown} \dots \dots \dots (21)$$

ただし Al_{add} = 添加 Al 量, Al_O = 終点酸素との反応に費やされる Al 量

$Al_{Sol. Al}$ = sol. Al として費やされる Al 量

$Al_{unknown}$ = 添加時のロス Al 量

(21)式において、右辺第1項は転炉終点酸素量により定められ、右辺第2項は鋼質上、理論的に定められる Sol. Al 目標値に対応する量であり、第3項は添加法に依存する量である。すなわち Al 添加歩留の向上とバラツキ減少のためには、転炉終点酸素値の適確な把握とバラツキの少ない安定した添加方法が必須条件であることがわかる。

弾添加法では前述のごとく、添加歩留が向上するので Al 使用量は削減されるが、従来法 (Al 塊の手投入法) に対する削減実績を示したのが Fig. 9, Fig. 10 である。Fig. 10 で見られるように弾添加法では、従来法の約 80% の Al 使用量でよいことがわかる。

一方、弾添加法の採用により成品 Sol. Al 値のバラツキも大幅に減少した。発射法と従来法との Sol. Al 目標値からのバラツキを比較したのが Fig. 11 である。弾添加法によれば Sol. Al 値のバラツキを従来法の 1/3 に減少させることができる。このように Al 弾の投入過程の安定化により、Sol. Al 値のバラツキが大幅に改善されることが確認されたので、よりよい Sol. Al 制御法を見出すべく電算機による多重回帰を実施した結果、(22)式に示す関係式を得た。

$$\begin{aligned}
 [\%Sol. Al] &= 1.655[\%Al_{add.}] - 0.00458/[C_{end}] \\
 &\quad - 14.69[\%Al_{add.}]^2 + 61.0[\%Al_{add.}]^3 \\
 &\quad + 0.149[\%Al_{add.}]^2/[C_{end}] + 0.000003[C_{end}]^3 \\
 &= 0.0189 \dots \dots \dots (22)
 \end{aligned}$$

ただし $[\%Sol. Al]$ = 成品中 Sol. Al, $[\%Al_{add}]$ = Al 添加量%, $[C_{end}]$ = 終点 C%

(22)式による Sol. Al 計算値と実測値との比較を Fig. 12 に示す。標準偏差は 0.00285% Sol. Al と極めて精度が高い。さらに精度向上のため、転炉終点酸素のバラツキに起因する要因を減少すべく、酸素濃淡電池を利用した溶鋼中の溶解酸素の測定に基づく Al 添加量の補正手段¹¹⁾の採用が試みられている。

4.1.3 今後の展望

Al 添加に関して、従来のイメージを破つた弾添加法の採用により、Al 投入量の節減に加え Sol. Al 値や脱酸度のバラツキ減少による成品、半成品の品質向上等多くの効果が得られている。その概要を Table 1 に示す。このように製鋼段階で最も重要なプロセスの一つである脱酸過程の手段の改善により、省力、省資材、省エネルギー

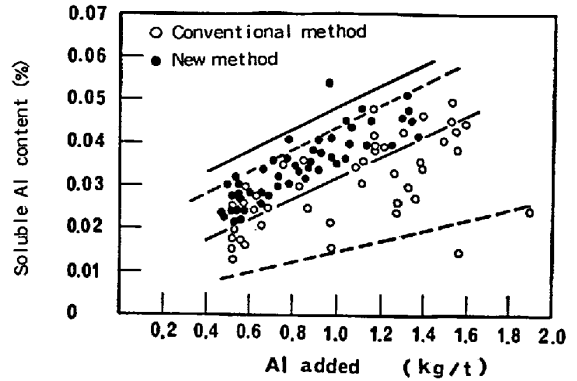


Fig. 9. Results from the practical operation in 70 t LD.

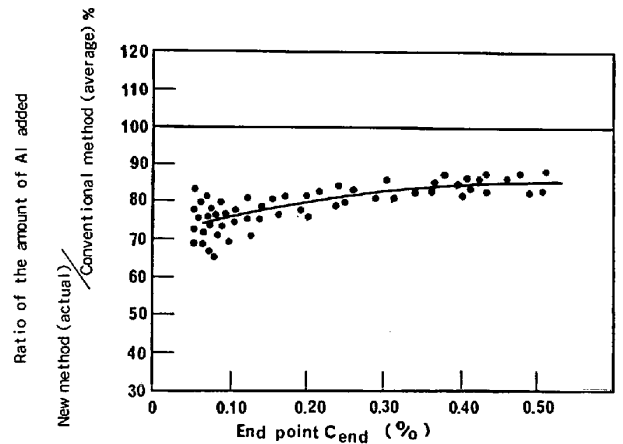


Fig. 10. The comparison of the amount of aluminum added by the new method and by the conventional method (70 t LD).

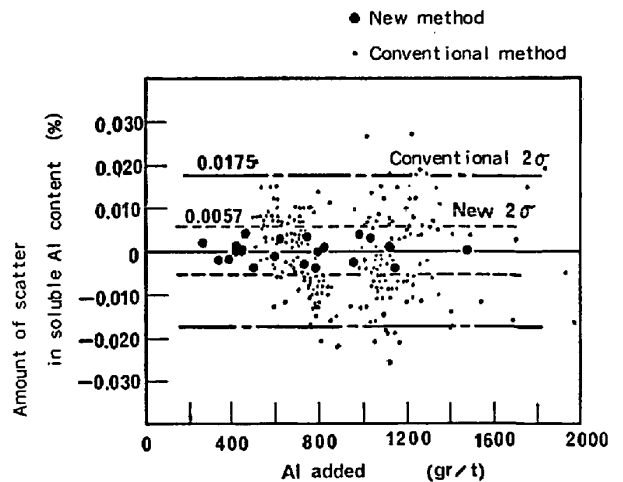


Fig. 11. The comparison of the amount of scatter in soluble Al content in the new method and in the conventional method (70 t LD).

ギー、品質向上面で多くの効果をあげることが判明した。

Table 1. Advantage of the new Al adding.

Advantages	
Productivity	1) To decrease off-chemistry heats by improvement in hitting Al content aimed. 2) To stabilize the process planning by decreasing grade change. 3) To decrease degradation. 4) To increase efficiency by reducing the slow heat time of ingots.
	Al-killed steel To decrease the cracks of ingots by reducing Al content aimed.
Quality	Si-killed steel 1) To stabilize the creep strength by stabilization of deoxidation. 2) To diminish the surface defects of round billets due to lack of deoxidation.
	Semi-killed steel 1) To diminish the surface defects due to blow, and laminations of the ingots top due to over deoxidation. 2) To stabilize the swelling of the ingots top.
	Rimmed steel 1) To stabilize the rimming action by decreasing the amount of scatter in oxygen content before teeming. 2) To diminish the surface defects of slabs and products due to non-metallic inclusions by stabilizing rimming action.

4.2 Ca 添加への適用

4.2.1 Ca 処理鋼の開発経緯

従来、特殊合金元素の添加により鋼材の性能を向上させる方法としては、硫化物系介在物で代表される鋼中介在物を Ce などの希土類元素または Zr の添加で非展伸性のものに転換する方法が知られていた^{12)~17)}。しかし、これらの元素が添加された鋼材では鋼中の巨視的介在物の富化、溶接性の劣化などの問題を有し^{18)~19)}。期待される効果を十分に発揮し得ないでいるのが現状である。一方、既知の Ca に関しては酸素との親和力が強いのみ

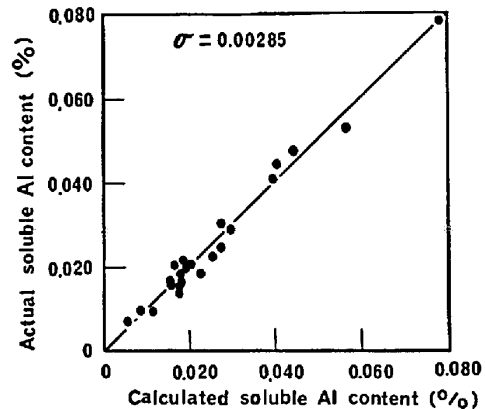


Fig. 12. The comparison of the actual soluble Al content with the calculated value.

Table 2. Various types of [Ca] adding processes and their problems.

Measure of [Ca] addition		Problem
Location of Adding	Shape of [Ca] Alloy	
Charge into ladle while tapping molten steel	Massive	<ul style="list-style-type: none"> • Low and unstable yield. • Deterioration of operation environment due to enormous dust. • Numerous trouble of nozzle closing.
Charge into vacuum vessel	Massive	<ul style="list-style-type: none"> • Low yield. • Contamination of vacuum vessel and exhaust system. • Numerous trouble of nozzle closing.
(23) ~ (24) Ladle injection	powder	<ul style="list-style-type: none"> • Unstable yield. • Closing of blowing lance. • Numerous trouble of nozzle closing.
Wire feeding into mold or pouring pipe		<ul style="list-style-type: none"> • Considerable limitation of adding amount and effect. • Increase of macroscopic inclusion.
SCAT	Bullet	

ならず沸点が低く、かつ蒸気圧が高いという溶鋼への添加に対しては著しく不利な条件を有するため^{21)~22)}、適正な添加が工業的規模では困難であり、その効果を導き出すには至っていない。そこで、Ca を弾形状に成型し、加圧発射する方法の採用によりこれらの問題が解決され²⁵⁾²⁶⁾、新しいプロセスとして注目されている。

4.2.2 Ca 添加プロセス (SCAT 法)

Ca 添加方法は Ca の加圧発射添加を中心として溶鋼の予備処理から鑄込などの付帯処理を包括した全プロセスにわたり、SCAT 法と命名されている。そのフローチャートを Fig. 13 に示す。

前述のごとく Ca は酸素との親和力が強いため、添加前の溶鋼中酸素量は極力低いことが望まれる。そのため溶鋼は十分な脱酸処理と同時に、予備処理として酸素源となる酸化物系介在物の分離除去、または還元性スラグへの置換処理が必要に応じて実施される。また、Ca は沸点が極めて低く、かつ蒸気圧が高いため、すみやかに溶鋼中に添加してやらなければロスが大きくなる。SCAT 法の場合は Ca は弾形状に成型され、添加片発射装置より高速投射されるので溶鋼上面を被覆している酸化性スラグが存在している場合の酸化ロス防止にも役立つ。

取鍋内溶鋼に添加された Ca は、前述の蒸気圧が高いという理由で、それ自体で溶鋼の攪拌作用を引き起こし溶鋼内でほとんど均一に分布するが、さらに均一性を徹

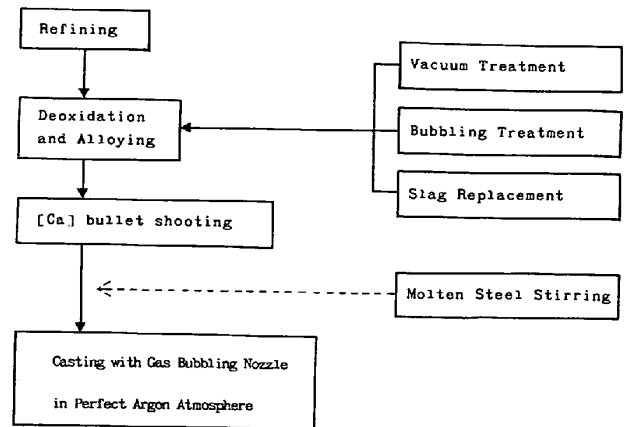


Fig. 13. Flow chart of SCAT processing.

底する場合には補助的に溶鋼の攪拌処理を実施する。また、溶鋼の注入過程では添加された Ca の再酸化防止とノズル閉塞事故に対処して十分に酸素の遮断された雰囲気下でかつガスバブリングノズルを使用した鑄込²¹⁾みを行う必要がある。この条件が不十分な場合には、ほとんど例外なくノズル閉塞事故を引き起こす²³⁾。Photo. 1には、そのノズル閉塞事故の一例を示すが Ca 系介在物がネットワークを形成してノズルの内壁面より成長し、次第に閉塞に至る状況が明りようである。

SCATとはこの一連の製鋼プロセスを包括し、性能の秀れた鋼を製造するプロセスの呼称であるが、その特徴を以下に示す。



Photo. 1. Cross section of closed nozzle and inclusion net work. $\times 3/2$

Table 3. Chemical composition of samples.

Containing percentage of chemical composition in plate (ppm for (Ca))											
		C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	Ce	Ca	Others	
A		0.07	0.30	1.51	0.016	0.005	0.027	—	27		SCAT material
B	Top side	0.07	0.30	1.47	0.015	0.004	0.042	0.013	—	Nb-V applicable amount is added	REM added material
	Bottom side	0.06	0.30	1.45	0.015	0.004	0.039	0.021	—		Conventional material
C		0.06	0.31	1.47	0.016	0.006	0.039	—	—		Conventional material
A'		0.04	0.31	1.55	0.014	0.005	0.033	—	35		SCAT material

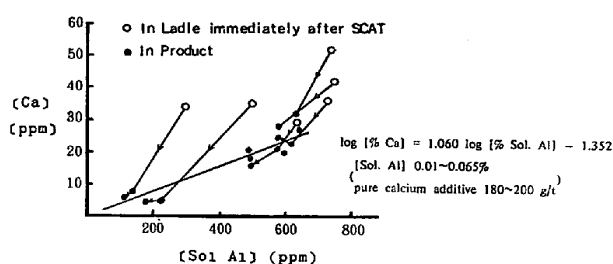


Fig. 14. Relationship between [Ca] content and [Sol. Al] in molten steel in ladle immediately after SCAT and product.

- (1) Ca を弾形状にして溶鋼中に添加するため、歩留が高く、かつ安定する。
- (2) そのため、コストが低廉である。
- (3) 既設の製鋼プロセスの中で容易に組み込むことが可能で、どのような製鋼工場にも適用が可能である。
- (4) Ca 弾添加前後の付帯処理を併用することにより、極めて清浄な鋼の製造が可能である。

4.2.3 溶鋼中での Ca の挙動

Fig. 14 に SCAT 直後及び成品での [Ca] と [Sol. Al] の関係を示す。SCAT 直後の取鍋内溶鋼中の [Ca] は 30~50 ppm に対し、成品では 5~30 ppm と減少するが、[Sol. Al] が高いほど Ca も高く留まっていることがわかる。溶鋼中の [Ca] はガスとして飛散し耐火物などの酸素源と反応して消費され、時間とともに減少するが [Sol. Al] が高いと酸素による消費が少くなり、鋼中残留量が多くなると考えられる。図より成品 [Ca] 値は、約 ± 6 ppm 以内の範囲で制御できることがわかる。

4.2.4 SCAT の効果

(1) 供試材

SCAT の効果を調査するために使用された供試材の化学成分を Table 3 に示した。基本的な成分系は低 [C]-低 [S]-高 [Mn] の 60 キロ鋼相当材であり、SCAT の有無で比較した。さらに、最近注目を集めているレアアース (REM) 添加材を加え、それぞれの効果を比較調査した。鋼材性能調査のための試験片は同一鑄込条件下で製造された鋼塊から、約 20 mm 厚に一方方向圧延された厚鋼板より採取した。

(2) 鋼材の機械的性能の改善概要

前述の SCAT 材及び REM 添加材の鋼材の性能を、非処理材と比較して Table 4 に示す。なお、REM 添加材については鋼塊の頭部側と底部側では機械的性能に著しい差異を生ずるため、両者を区分して比較対象とした。表より明らかなごとく、鋼材の圧延方向 (L 方向) の性能は、いずれのものにおいても差が認められない。これに対して SCAT 材の圧延と直角 (T 方向) 及び垂直方向 (Z 方向) の機械的性能は著しく向上しており、この意味で圧延鋼材の必然的な欠点の一つである異方性が大幅に軽減されている。REM 添加材の場合は T 方向の性能改善が、鋼塊頭部より得た試験片では認められるものの Z 方向の性能は、いずれも劣化しており特に鋼塊底部でその傾向が著しい。これは REM 添加によつて生成する REM-Oxi-Sulfide 系の介在物が溶鋼の比重と極めて近似しているため、鋼塊の底部に沈殿晶として堆積し圧延鋼材中では、これらの介在物が層状に並んでラミネーションの起点となることが確認されている。

Table 4. Outline of effect of SCAT.

Classification	Items	SCAT material	REM added material		Conventional material
			Top side	Bottom side	
L direction	TS (kg/cm^2)	58.1	58.0	/	57.2
	YS (kg/cm^2)	41.9	41.9		41.6
	E1 (%)	36.3	36.0		36.7
	vEo ($kg-m/cm^2$)	266~ \geq 30	26.0~ \geq 30		25.3~ \geq 30
	vTs ($^{\circ}C$)	\ominus 100~ \ominus 132	\ominus 93~ \ominus 108		\ominus 95~ \ominus 105
T direction	TS (kg/cm^2)	57.1	56.4	58.7	56.1
	YS (kg/cm^2)	41.5	41.1	41.6	41.3
	E1 (%)	35.9	30.5	28.6	33.3
	vEo ($kg-m/cm^2$)	23.7~27.2	9.7~19.9	2.6~8.7	5.7~11.1
	vTs ($^{\circ}C$)	\ominus 90~ \ominus 104	\ominus 85~ \ominus 101	\ominus 68~ \ominus 99	\ominus 80~ \ominus 90
Z direction	TS (kg/cm^2)	63.9~69.1	54.0~55.4	52.6~55.2	55.1~55.8
	E1 (%)	28.9~31.2	9.1~14.9	8.6~13.0	18.0~23.3
	vEo ($kg-m/cm^2$)	9.6~12.1			0.3~2.5
	vTs ($^{\circ}C$)	\ominus 2~38			40~ \geq 100
	RA (%)	72.6~77.3	18.4~20.4	7.8~20.2	34.3~49.0

Note: Gauge length at tension test
 L T direction 2" (API standard)
 Z direction 3.54D ($D=4.5\phi$)

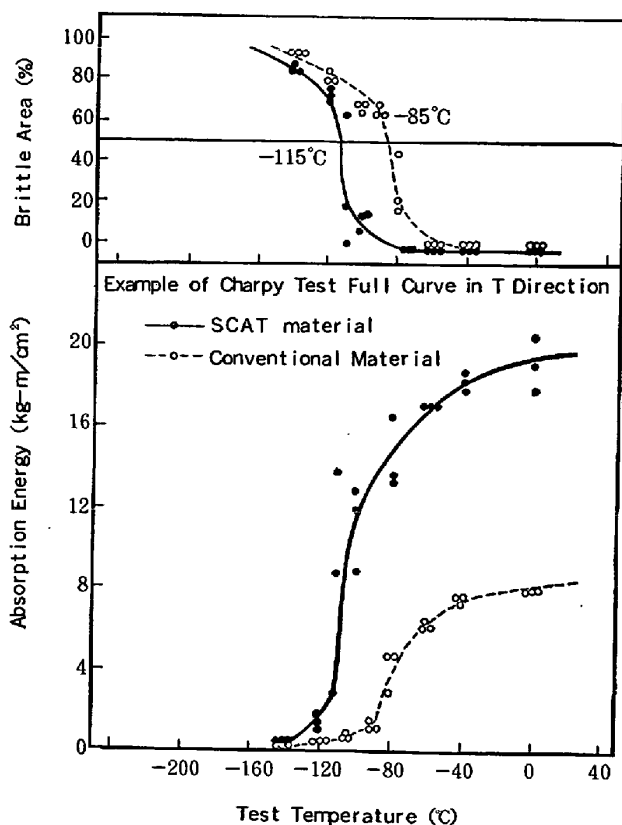


Fig. 15. Results of 2 mm V notch Charpy impact test.

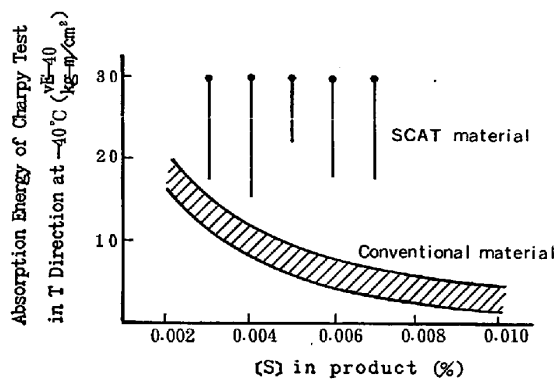


Fig. 16. Effect of [S] and SCAT on notch impact energy in T direction.

(3) T方向衝撃性能と低温靱性の改善

Fig. 15 に SCAT 材と比較材の T 方向シャルピーテストフルカーブを示す. SCAT 材では T 方向の吸収エネルギーの最高値 (以下 $vE_{MAX.(T)}$ と表記) が大幅に向上するほかに, 遷移温度 (以下 vT_s と表記) が約 $20^{\circ}C$ 低温側に移行し, 表題の性能改善を達成していることがわかる.

また, $vE_{MAX.(T)}$ は通常鋼材中の [S] 含有量に依存することは周知のとおりであるが, これを Fig. 16 の斜線部で示した. [S] 含有量の低下にともなう $vE_{MAX.(T)}$ が改善されていく状況と SCAT 材では, その傾向線よりはるかに上廻る性能を示すことがわかる. 図中 SCAT 材の効果を棒線の範囲で示したが, これについては後で

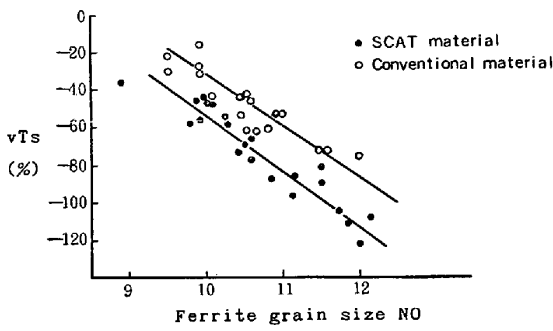


Fig. 17. Effect of SCAT on vT_s .

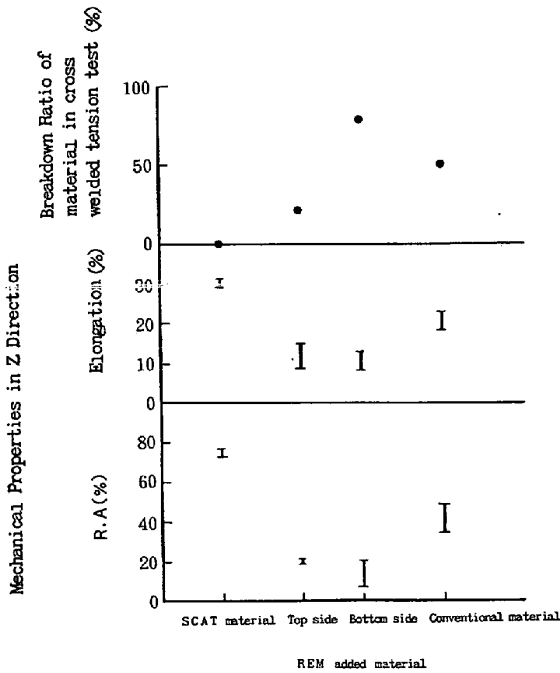


Fig. 18. Effect of SCAT on mechanical properties in Z direction.

詳細を述べるが、鋼中有効 [Ca] 量によりその効果にバラツキがあることを示している。一方、 vT_s も鋼材の結晶粒の大きさに依存することは、よく知られているが Fig. 17 には、SCAT 材と Ca 無添加材と対比して vT_s とフェライト粒度との関係を示す。

図より明らかなごとく同じフェライト粒度でも SCAT 材の方が約 20°C vT_s が低下することがわかる。この理由は明らかでは無いが、 vT_s も鋼中介在物の存在形態に依存する可能性を暗示しており興味深い。

(4) 板厚方向の機械的性能の改善

Fig. 18, Fig. 19 に SCAT による鋼材の Z 方向の機械的性能の改善状況を示す。海上作業台等の溶接構造物に使用される鋼材には Z 方向の伸び、衝撃性能なども要求されるようになってきた。SCAT 材は、これらの要求に対しても効果を発揮しており、圧延鋼材の有する欠点の一つを解消している。特に Fig. 18 には、十字隅肉

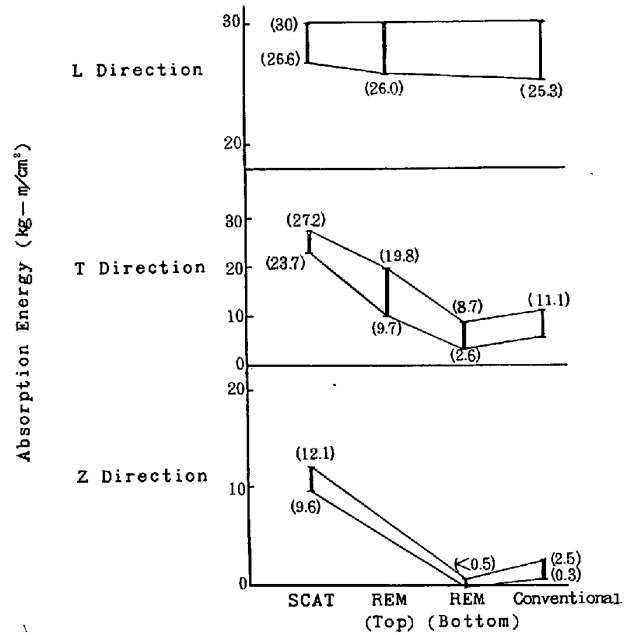


Fig. 19. Effect of SCAT and REM addition on notch impact energy in three dimensional directions.

溶接材の引張試験結果を示したが、SCAT 材においては破断現象は認められず極めて良好な成績を得た。

(5) 溶接部の性能改善

最近需要の増大している寒冷地向けの大径溶接鋼管などでは、溶接部及びその近傍部での高靱性も要求され、SCAT 材はそうした性能にも効果を発揮している。

Fig. 20 に、各種冷却条件下における溶接ボンド部の T 方向吸収エネルギーが、SCAT により大幅に改善された一例を示す。

近年、溶接条件は作業能率向上のため高入熱、高速化の傾向にあり、かつ溶接作業地の温度も変化に富んだ状況下では、SCAT による溶接部靱性の向上はいつそう好都合といえよう。

4.2.5 SCAT による介在物の形態変化の実態と理論 (1) SCAT による介在物形態の変化

前項では、SCAT による鋼材の性能改善について述べたが、ここでは、そうした効果をもたらす機構について解析した結果を述べる。

鋼中介在物の SCAT 及び REM 添加による形態転換の実態を Photo. 2, Fig. 21 に示す。

介在物は通常の圧延鋼材で認められる A 系の展伸した MnS や B 系の Al_2O_3 クラスターが、SCAT により球状化して、かつそれぞれが独立して存在する C 系に転換していることがわかる。REM 添加材では角を有した特徴的な B 系のクラスター状介在物に転換している。Fig.

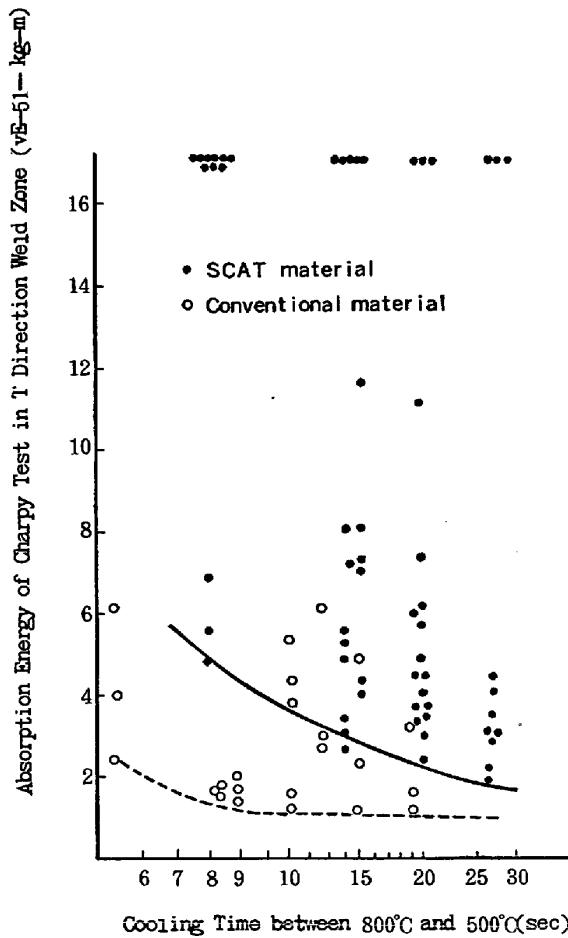


Fig. 20. Effect of cooling time and SCAT on T direction absorption energy in weld bond.

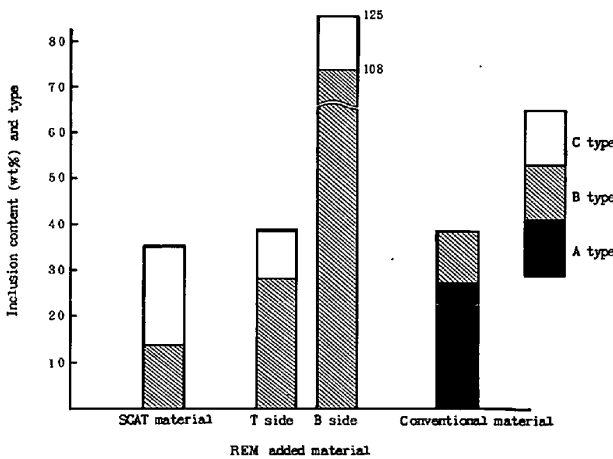


Fig. 21. Favorable improvement of purity in SCAT material. (by JIS analysis)

21 に示された介在物の存在形態と分布の調査結果から通常材中の A 系, B 系のものが, SCAT 材では C 系を主として一部 B 系が残った段階まで転換が進んでおり, REM 添加材では B 系を主として一部 C 系が存在してい

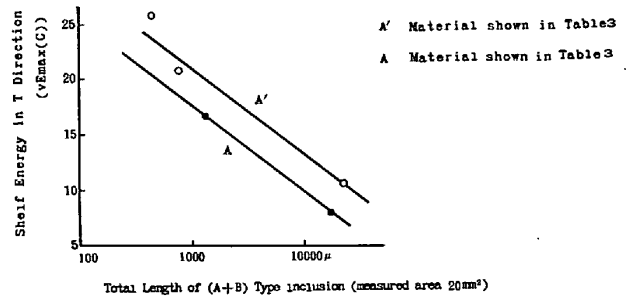


Fig. 22. Relation between shelf energy and total length of (A+B) type inclusion.

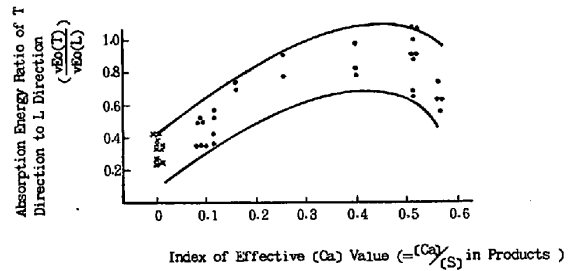


Fig. 23. Relation between the $\frac{vEo(T)}{vEo(L)}$ and effective [Ca] value.

ることがわかる。しかも, REM 添加材の鋼塊底部では B 系介在物の極端な富化現象が認められる。

一方, 引張試験での伸び, 絞りやシャルピー試験での吸収エネルギー最大値などはいずれも延性破壊形式をとり, その延性破壊は炭化物や硫化物など第二相の影響を受け^{29)~31)}, かつ第二相の影響は, かなり大きな物に限られ, 0.1 μ 以下のものは影響が少ないとされている。そこで A 系, B 系介在物の長さの総和と吸収エネルギーの最大値との関係を Fig. 22 に示す。

図より明らかなごとく, 両者の間には明瞭な相関があり, かつより低炭材の方が良好な値を示すことが判明した。したがって, SCAT の効果は A 系, B 系介在物の量および大きさを減少させることによるものであり, また第二相含有率の少ない領域 (即ち低炭, 低硫の領域) でより大きな効果を発揮できることがわかる。

(2) SCAT による鋼材の性能改善機構の理論

SCAT を実施した場合, その効果にバラツキを生ずる場合があることは前述の効果例の紹介の中でも述べた。SCAT の効果を示す指標として衝撃試験における吸収エネルギー L の方向に対する T 方向値の比と, SCAT 処理の完全度を示す指標として有効 Ca 指数 (鋼材中の [Ca] 値と [S] 値の比) を設定し, この両者の関係を示したのが Fig. 23 である。SCAT 処理においてはその効果を最大にする最適な有効 Ca 指数があることを示している。

Photo. 3, Fig. 24 は上記現象が介在物の形態変化の

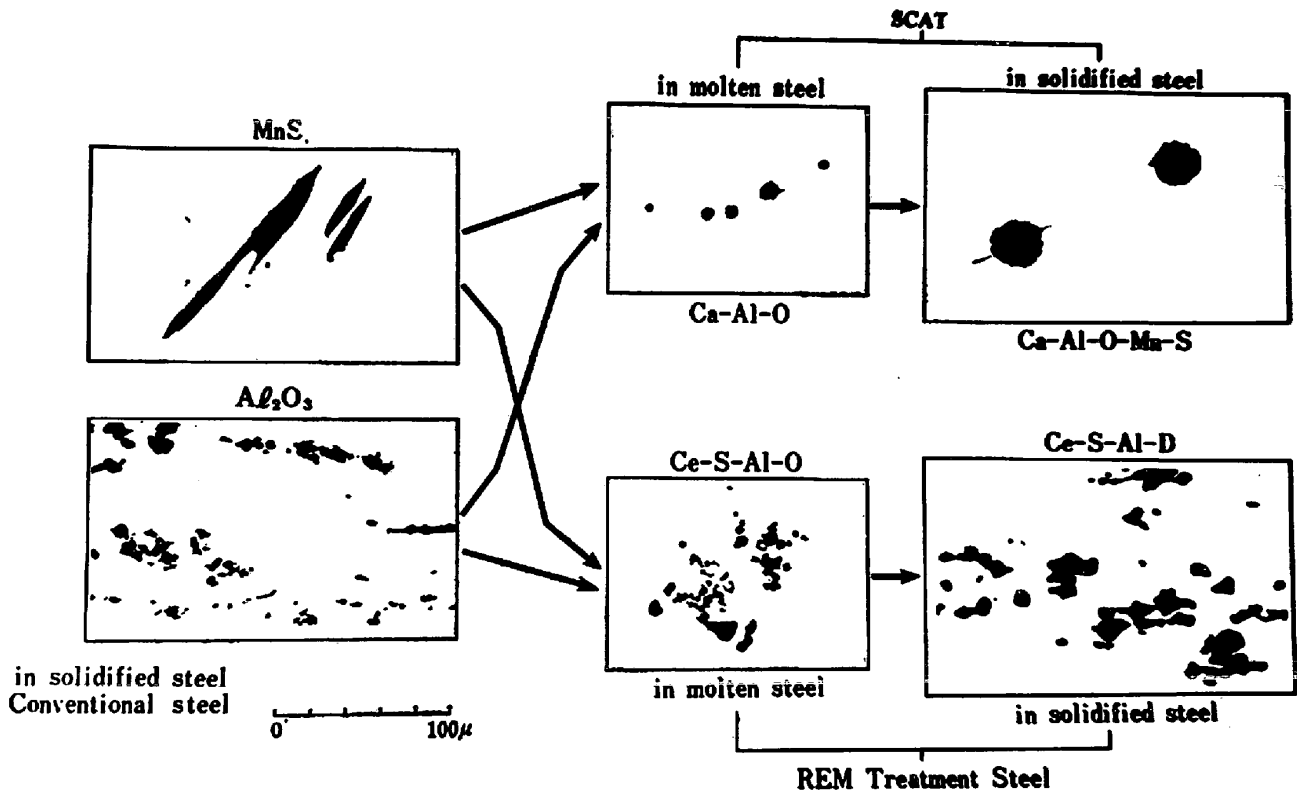


Photo. 2. Change of inclusion shape and distribution through SCAT and REM addition. $\times 28/39$

High Temperature Range	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	
	MnS		MnS		MnS		MnS	
Temperature	↑		↑		↑		↑	
Low Temperature Range	MnS		MnS		MnS		MnS	
X.M.A. of inclusion	Al ₂ O ₃	MnS	6 Al ₂ O ₃ , CaO	2 Al ₂ O ₃ , CaO	5 Al ₂ O ₃ , 3CaO	Al ₂ O ₃ , CaO	Al ₂ O ₃ , CaO	Al ₂ O ₃ , CaO
Melting point	2050°C	1530°C	1820°C	1745°C	1720°C	1600°C	1600°C	1600°C
Hardness(HV ₁)	1490	165	1200	772	900	1100	1100	1100
Effective [Ca] Value	Ca free		<0.1	0.1~0.3		0.3		

Fig. 24. Properties and composition of composite inclusion change corresponding to the effective calcium value.

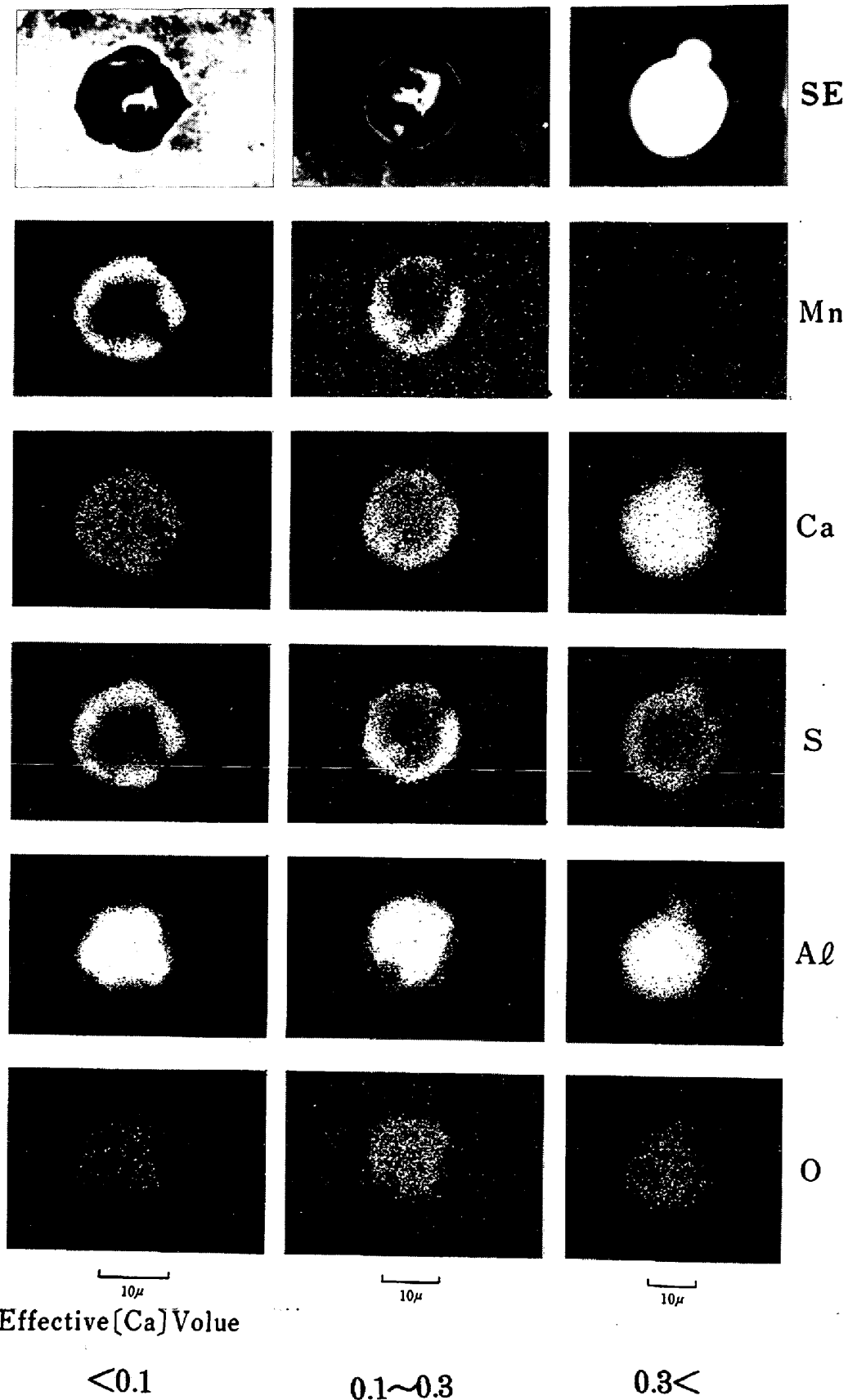


Photo. 3. EPMA images of non-metallic inclusions from rolled SCAT plate (Reduction ratio = $\frac{\text{Thickness of slab}}{\text{Thickness of plate}} = 6$) (Composition of composite inclusion depends upon the effective calcium value)

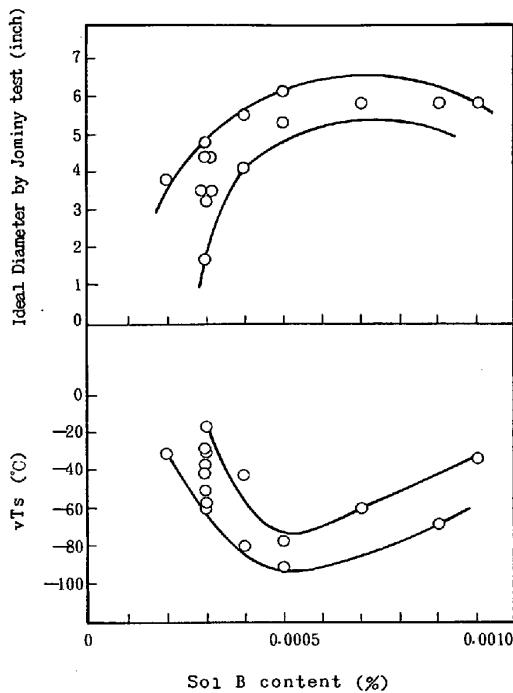


Fig. 25. Relationship between sol B content and mechanical properties.

程度によることを実証するために行つた実験結果ではあるが、SCATによる介在物の形態変化は有効 Ca 指数に大きく依存していることがわかる。すなわち、有効 Ca 指数値が小さいときは、かなりの MnS が残存しており、その値の上昇に伴つて MnS が減少し Ca-Al-O-Mn-S 系の複合介在物への転換が進行していくようすがわかる。いずれにせよ SCAT により形態変化された介在物は MnS に比較して高融点、高硬度の物性を備えており、このことが圧延を経た後も介在物の球状を維持する原因になつていくことが確認された。

4.2.6 今後の展望

以上のごとく SCAT により鋼中介在物は無害化の形態に転換されることが証明され、今後の鋼質改善の一方を示すものとして注目される。今後、需要の増大が予想される板厚方向の機械的性能を保証する鋼材、高衝撃特性を保証する鋼材などの製造に極めて効果的であり、今後の適用拡大が期待される。

4.3 ボロン添加への適用

4.3.1 経緯

焼入促進元素として使用されるボロン(B)は、その特性を十分に発揮させるためには、きわめて狭い範囲に精度よく添加する必要がある。その一例として 80 キロ高張力鋼における機械的性能に及ぼす B の影響を示したのが Fig. 25 である。[Sol B] 値が増加すると機械的性能が劣化するのは (Fe-Cr-Mn)₂₃(C.B)₆ と考えられる析出

物が、焼入途中に粗大析出し、ベイナイト変態の核となること、ならびにその周囲の B などの合金元素濃度が低下することにより、焼入性が低下し靱性に最適な [マルテンサイト+B III 型ベイナイト] が得られないこと³²⁾および炭硼化合物が過剰析出するためであるとされている。このように鋼材中の Sol. B 値は極めて狭い範囲に制御する必要があるが、B は酸素と窒素との強親和力元素であるので³³⁾、その精度のよい制御には適正添加方法と添加前予備処理が必要である。かかる問題の解決法として、発射法を主体とする一連の B 添加技術について以下に簡単に述べる。

4.3.2 B 添加片の加圧発射法について

鋼材の機械的性能を決定する [Sol.B] 値と同一鋼材中の他元素との間には、焼入温度 930°C において (23) 式に示す関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \text{Sol. B (ppm)} = & 1536[\% \text{Total B}] \\ & + 143[\% \text{Sol. Al}] - 1054[\% \text{O}] \\ & - 762[\% \text{N}] + 2.7[\% \text{Cr}] - 0.85 \dots \dots \dots (23) \end{aligned}$$

(23) 式は実用鋼材の多重回帰分析より得たものである。これを図式化したのが、Fig. 26, Fig. 27 である。

すなわち、鋼中の [Sol.B] 値安定化のためには、鋼中脱酸度と [N] と濃度の制御が必要であり、これに対処するため、

- (1) フェロボロン粉を弾状添加片に成形し、これを加圧発射法により取鍋内溶鋼に添加³⁴⁾
- (2) 溶鋼中 [N] 濃度コントロール法の開発
 - (i) 溶銑中 [Ti] 濃度管理による溶銑中 [N] 濃度の制御
 - (ii) 転炉吹錬方法の改善
 - (iii) 雰囲気制御鑄込
- (3) ボロン添加前溶鋼脱酸度のコントロール
 - (i) Al の弾添加法の採用

上記諸手段からなるボロン添加方法を開発し、多くの効

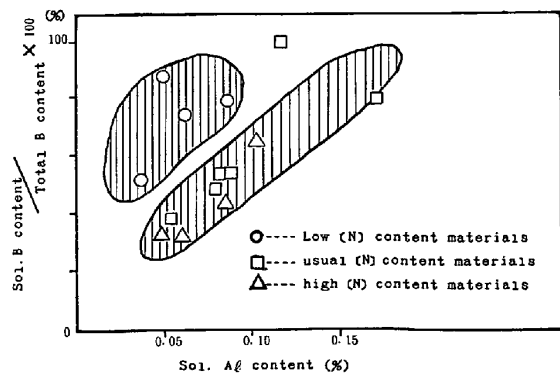


Fig. 26. Influence of sol. Al content on Sol. B/Total. B at each [N] content level.

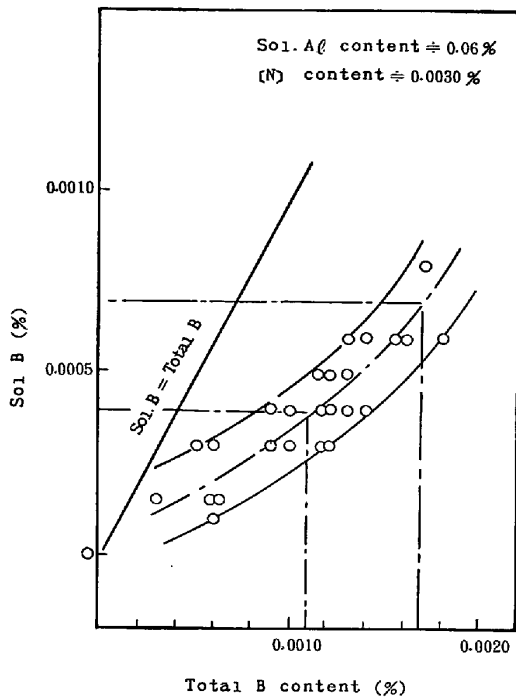


Fig. 27. Relationship between total B content and sol. B content.

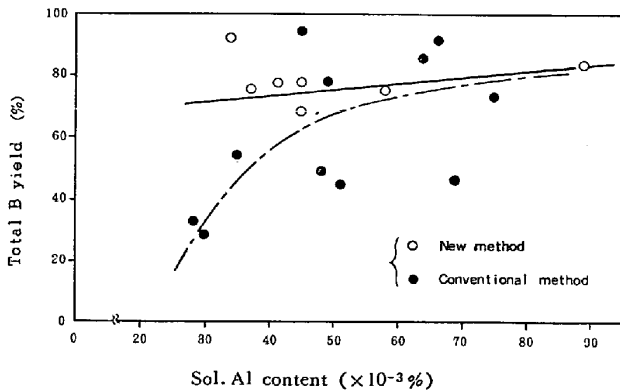


Fig. 28. Comparison of total B yield before and after improvement.

果を挙げるに至った。まず、弾添加法の採用効果については、Fig. 28 に示すごとくボロン歩留が極めて安定する点にある。これは添加速度が速いため、酸化ロスが最低限かつ一定に抑えることができるためであると考えられる。同時に脱酸度調整、溶鋼中[N]濃度コントロールにより、機械的性能は従来法に比しバラツキが大幅に減少した。この状況を Fig. 29 に示す。

これは、前述のごとく、[Sol. B] 値の安定化によるものである。このように発射法を主体としたB添加法の開発により、機械的性能の安定した鋼材が得られることがわかった。同時にB添加のために真空処理を実施する場合は、それを省略することができ、今後の発展が期待される。

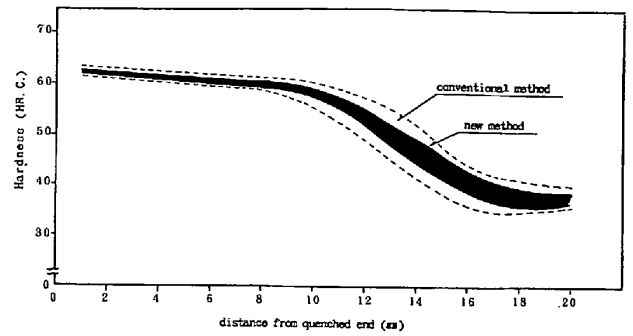


Fig. 29. Comparison of Jominy curve before and after improvement in adding method. (Material; JIS Supll)

5. 結 言

取鍋内合金添加法の一手段として、弾状添加材に所定の速度を与えて、取鍋内溶鋼の底深くまで打込み、突入突進、浮上の際に完全に溶解拡散させてしまう弾発射法を開発した。その結果、下記のごとき実績が得られた。

(1) 軽比重元素の添加に関しては、添加歩留向上により、添加量は従来法の 80% に節減されるとともに Sol. Al 値のバラツキ減少 (標準偏差=0.00285%) により鋼質向上の実績を得た。

(2) 高蒸気圧元素 Ca に関しては、当方法を中心とした一連の添加プロセス (SCAT 法) を開発し、工業的規模での適用が可能となった。その結果、介在物を無害化の形態に転換することにより、衝撃特性、板厚方向の機械的特性、溶接部靱性に類を見ない高性能の鋼材が得られるようになった。

(3) 焼入促進元素 B に関しては、当方法を中心としてその添加条件を適正化すべく、他の技術開発とあわせ、極めて精度のよい添加技術を確認し、所定の機械的性質が得られるようになった。

また、今後一層の鋼質向上を意図し、取鍋処理技術の発展が予想されるが³⁵⁾、この際の特種元素の添加あるいは、CaCO₃ を中心とした発泡性物質の添加による溶鋼攪拌には当技術は有効に効力を発揮するものと思われ、今後の発展が期待される。

文 献

- 1) 三瀬真作: 鉄と鋼, 59(1973)13, p. 163~178
- 2) 新日鉄, 広畑: 第 61 回製鋼部会資料, (1975)
- 3) 日本鋼管, 福山: 第 61 回製鋼部会資料, (1975)
- 4) 日新製鋼, 呉: 第 61 回製鋼部会資料, (1975)
- 5) 神戸製鋼, 加古川: 第61回製鋼部会資料, (1975)
- 6) 日本鉄鋼協会編: 第 27, 第 28 回西山記念講座資料, (1975)
- 7) 梨和甫, 杉田 宏, 永幡 勉, 辻田 進: 鉄と鋼, 62(1976)4, p. 137
- 8) 内藤武志, 木村靖忠: 鉄と鋼, 59(1973)1,

- p. 85~93
- 9) 福田 実, 東 勝也: 鉄と鋼, 59(1973)4, p. 141
 - 10) 田上豊助, 梅田洋一, 市川 浩, 青木健郎: 住友金属, vol. 25, No. 2, Apr. (1973)
 - 11) 梶岡博幸, 佐伯 毅, 広木 健, 二杉惠造: 鉄と鋼, 62(1976)11, p. 164
 - 12) 小沢三千晴, 小口征男, 大井 浩, 中井 浩: 鉄と鋼, 59(1973)4, p. 59
 - 13) 三代祐嗣, 数土文夫, 飯田義治, 江見俊彦: 鉄と鋼, 59(1973)4, p. 143
 - 14) 江島彬夫, 田中智夫, 鈴木健一郎, 原田信男, 田畑緯久: 鉄と鋼, 59(1973)4, p. 144
 - 15) 川上公成, 石黒守幸, 伊藤雅治: 鉄と鋼, 59(1973)11, p. 174
 - 16) 川合亜之, 中尾仁二: 鉄と鋼, 59(1973)11, p. 368
 - 17) 松倉亀雄, 渡辺国男, 橋本嘉雄: 鉄と鋼, 59(1973)11, p. 369
 - 18) 池田隆果, 石川遼平: 鉄と鋼, 59(1973)4, p. 108
 - 19) 桜谷敏和, 垣生泰弘, 江見俊彦, 飯田義治: 鉄と鋼, 59(1973)11, p. 175
 - 20) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, 58(1972)10, p. 104~110
 - 21) 草川隆次, 古田千里: 鉄と鋼, 59(1973)4, p. 72
 - 22) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 60(1974)4, p. 41
 - 23) E. SPETZLER and J. WENDORFF: Submitted Report to AIME in Toronto
 - 24) E. SPETZLER and J. WENDORFF: Stahl u. Eisen, 94(1974) Nr. 11, p. 474~485
 - 25) 市川 浩, 三沢輝起, 安蔵泰夫, 青木健郎: 鉄と鋼, 59(1973)4, p. 109
 - 26) T. TANOUÉ: The Iron and steel Society of AIME, 57(1974), p. 344~357
 - 27) 桑原達郎, 高橋紀夫, 坂本由光, 大佐々哲夫, 内田恒次: 鉄と鋼, 60(1974)4, p. 83
 - 28) 光島昭三, 原口俊雄, 奥島 敢, 伊藤修三, 杉原雪則: 鉄と鋼, 60(1974)4, p. 82
 - 29) 寺島富久長: 住友金属, vol. 25, (1973), No. 2, p. 95~110
 - 30) 斎藤鉄哉, 内山 郁: 鉄と鋼, 57(1971)6, p. 60~71
 - 31) 寺崎富久長: 塑性と加工, 13(1972)133, p. 139~148
 - 32) 大谷泰夫, 寺崎富久長, 邦武立郎: 鉄と鋼, 58(1972)3, p. 434
 - 33) 田村英二郎, 斎藤俊夫, 山下喜三郎, 海野正英: 鉄と鋼, 62(1976)4, p. 310
 - 34) 永幡 勉, 森本 孝, 石川克己, 長谷部和之: 鉄と鋼, 62(1976)4, p. 138
 - 35) 梶岡博幸: 1976, 第 42 回西山記念講座