

(92) チタン滓処理による鋼質改良に関する研究 (I)

(塩基性電気炉鋼滓のチタン滓処理条件に就て)
Studies on Quality Improvement of Steel
by TiO₂ Slag Treatment (I)
(On TiO₂ Slag Treatment of Basic Electric
Furnace Slag)

T. Shimose. et alii

神戸製鋼所研究部 工 高尾 善 一 郎
工〇下 瀬 高 明
工 平 野 坦

I. 緒 言

チタンは熔鉄中 硫黄, 窒素, 酸素 及び 炭素と 結合して TiS, TiN, TiO₂ 及び TiC を生成する傾向が強い。之等の諸性質を利用すれば種々の点で鋼質の改善が可能である。後述の如く熔鉄中へチタンを添加するには直接法と間接法があり夫々に長短がある。当所で間接添加法を若干検討しチタン滓を電気炉滓に若干添加して鋼滓中 TiO₂ の鋼塊組織に及ぼす影響を調査した結果に就て以下報告し度い。

II. 実 験 結 果

1) 熔鋼中チタンの挙動に関する熱力学的考察 Fig. 1 (図省略会場で掲示) に熱力学的データより計算した Ti-O, Ti-S, Ti-C, Ti-N 系の関係を示す。之より明らかなる如く熔鋼中でチタンは炭素よりも優先的に酸素, 硫黄, 窒素と反応することが判る。従つて熔鋼中へチタンを還元する事により脱酸, 脱硫, 脱窒が同時に行ひ得るがチタンの脱酸力はアルミニウムと珪素との中間にあり強力な脱酸剤であるから脱硫(硫黄固定化)を主目的とする場合には上述の諸関係を考慮して操業する必要がある。

2) チタン添加法の長短: チタン添加法としては直接添加法と間接添加法がある。即ち

直接添加法……金属チタン或いはフェロチタンを熔湯中に直接添加する。

間接添加法……チタン滓を使用し熔湯中に間接添加する。

の両者であるが添加法として夫々長短があるので以下比較して見度い。

(イ) 生産費

直接添加法の場合……金属チタン 4000 円/kg, フェロチタン 255 円/kg (Ti 25%) 350 円/kg (Ti 36%) で歩留を 50% とし 0.1% Ti を含有せしめるには熔鋼

t 当り差物費及び生産費上昇率は次の如くである。(但し鋼生産費を t 当り 50,000 円とした)

金属チタンの場合……

$$1000 \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{50} \times 4000 = 8000 \text{ (円)} \quad \text{約 } 15\%$$

フェロチタンの場合……

$$1000 \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{50} \times \frac{100}{25} \times 255 = 2040 \text{ (円)} \quad (\text{Ti } 25\%) \\ \text{約 } 4\%$$

$$1000 \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{50} \times \frac{100}{36} \times 350 = 1945 \text{ (円)} \quad (\text{Ti } 36\%) \\ \text{約 } 3.9\%$$

間接添加法の場合……チタン滓 4 円/kg (運搬費を含む) アルミニウム旋盤屑 130 円/kg として t 当り次の如くなる。

チタン滓を単味使用する場合……

$$4 \times 25 \text{ 註1)} = 100 \text{ (円)} \quad \text{約 } 0.2\%$$

アルミニウム旋盤屑を併用する場合……

$$100 + 130 \times 5 \text{ 註2)} = 750 \text{ (円)} \quad \text{約 } 1.5\%$$

註 1) 熔鋼 t 当りチタン滓使用量 25 kg

註 2) 熔鋼 t 当りアルミニウム旋盤屑使用量 5 kg

チタン滓添加条件に就てはなお検討続行中であるので生産費は更に低下する見込である。

(ロ) 鋼の清浄度に及ぼすチタン添加法の影響

直接添加法の場合……フェロチタンはテルミット法により製造される為 TiO₂, TiN, TiC 及び他の酸化物, 窒化物等を含有する。金属チタンも又 TiO₂, TiN, TiC 等を安定化合物として包含する傾向がある。為之等を添加すると鋼の清浄度に悪影響を及ぼす。

間接添加法の場合……直接添加法に比較しチタン滓による間接添加法では脱酸, 脱硫, 脱窒を同時に行ひつつ清浄な鋼が得られる。

(ハ) 歩 留

直接添加法の場合……チタン添加剤として金属チタンフェロチタン何れを用いても歩留が不定である。電気炉還元期で約 50% であるが之も一定しない。

間接添加法の場合……処理条件を一定にした場合歩留が一定となる。

以上生産費, 鋼の清浄度に及ぼすチタン添加法の影響, 歩留の諸点でチタン添加法としてはチタン滓処理による間接添加法が有利である。

3) チタン間接添加法に就て: 2t 塩基性電気炉の還元期に就て実験対称鋼種として普通鋼 (C 0.25%, Mn 0.60%, Si 0.25%, P, S < 0.030%) を選りチタン間接添加法を検討した。実験に使用したチタン滓は高尾

波鋼業株式会社より入手したもので其の組成を Table 1 に示す。チタン滓添加法としては次の両者が考えられ

Table 1. Chemical composition of TiO₂ slag

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	S
27.74	20.04	7.62	7.3	12.0	20.8	0.018	0.335

る。

(a) チタン滓を単味使用する方法

(b) チタン滓とアルミニウム旋盤屑を併用する方法

(a) により操業した場合の一例は Table 2, 3 の M1867, 1956 である。即ちチタン滓を単味使用する方法では 0.03% 程度全チタンとして熔鋼中へ添加される。

(b) により操業した場合の一例は Table 2, 3 の M

1987, 2002, 2004, 2099 である。即ちこの場合はアルミニウム旋盤屑を併用し使用するアルミニウム旋盤屑量を適当に調節する事により還元チタン量を自由に調整する事が出来 0.1% 程度のチタンを還元せしめる事は容易である。

4) 鋼塊に及ぼすチタンの影響

(i) 鋼塊の硫黄偏析: 前記両方法による製鋼法を行った場合鋼塊の硫黄偏析に及ぼす影響をサルファープリントにより検討した。即ち 500 kg 乾燥砂型鋼塊を使用した場合未処理の場合明瞭に見られる逆 V 字型硫黄偏析は還元チタン量が 0.05% となると明らかに軽減或いは分散の傾向を示している。鑄型中で金属チタンを夫々 0.1, 加えた場合に就てもサルファープリントを検討したがチタンを 0.3% 添加する場合は鋼中硫黄の殆んど大部分は

Table 2

Charge No.	ΣFe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	ΣP	ΣS	Al ₂ O ₃	TiO ₂	references
M1867	2.85	3.52	—	45.66	11.65	0.40	—	0.050	0.151	—	4.20	(a)
M1956	1.05	1.36	—	54.50	16.70	0.42	—	0.036	0.400	—	8.30	(a)
M1987	1.17	1.36	—	59.40	9.10	0.20	3.22	0.013	0.379	2.44	5.00	(b)
M2002	1.00	1.14	0.54	53.01	11.70	0.17	6.83	0.004	0.470	1.53	6.00	(b)
M2004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.15	5.00	(b)
M2099	0.66	0.57	0.21	55.80	14.98	0.17	6.70	0.055	0.126	5.40	1.68	(b)

Table 3

Charge No.	C	Mn	Si	P	S _{sol}	S _i N _{sol}	ΣS	Ti	Al	Cu	Ni	Cr	Grain Size
M1867	0.41	0.76	—	0.012	0.003	0.004	0.007	0.025	—	—	—	—	—
M1956	0.23	0.68	0.28	0.011	0.010	tr	0.010	0.028	—	—	—	—	7
M1987	0.23	0.79	0.49	0.012	tr	0.009	0.009	0.170	tr	0.23	<0.10	<0.10	11
M2002	0.23	0.75	0.40	0.016	0.006	0.004	0.010	0.050	//	0.10	<0.10	<0.10	8.8
M2004	0.24	0.91	0.28	0.016	0.008	0.006	0.014	0.05	//	0.17	<0.10	<0.10	8.2
M2099	0.26	0.85	0.33	0.021	0.001	0.012	0.013	0.10	//	0.28	<0.10	<0.10	10.5

Table 4

Specimens	[N] _{sol} (%) (1:1 HCl)	[N] _{insol} (%)	Σ[N](%)	[O] _{SiO₂} (%)	[O] _{TiO₂} (%)	Σ[O](%)	Σ[Ti] _{red} (%)
M2099-2	0.0038	0.0009	0.0047	0.0128	0	0.0128	tr
-3	0.0005	0.0038	0.0088	0.0060	0.0090	0.0150	0.056
-4	0.0005	0.0042	0.0047	—	—	—	0.076
-5	0.0003	0.0039	0.0042	0.0016	0.0004	0.0020	0.106

Table 5

Charge No.	Diameter of specimen (mm)	Yield strength kg/mm ²	Tensile strength		Elongation %	Reduction %
			Kgr	kg/mm ²		
M1956	14	32.5	7500	48.7	31 A	52 F
M1987	14	35.7	7600	49.4	31 A	56 F
M2002	14	36.4	8300	53.9	30 A	53 F
M2004	14	31.2	7700	50.0	33 A	52 F
M2099	14	33.8	8300	53.9	25 A	45 F

TiS として固定される為サルファープリントには全然不感となる。チタン滓を単味使用する場合はサルファープリントには顕著なる変化は認められなかつた。2t 塩基性電気炉還元期に就て熔鋼中チタンと硫黄との関係を求めると Fig. 2 (図省略会場で掲示) の如くなる。

(a) 脱酸, 脱窒: 前述の如く還元チタンにより炉鋼中硫黄が TiS として固定されると共に脱酸, 脱窒が行われる為に清浄鋼の熔製が可能である。脱酸, 脱窒に関するデータの一例を示せば Table 4 の如くなる。チタンの還元が開始されると共に [N]_{sol}% は 0.0038% から 0.0005% に又 [O]_{SiO₂}% は 0.0128% から 0.0060% と著るしく減少している。尙試料は焼準後分析に供した。

(b) 結晶粒度: チタン滓処理による結晶粒度の微細化作用は極めて著るしくその一例を Table 3 に示す。前記チタンの熔鋼中硫黄固定化による硫黄偏析部の軽減と結晶粒度の微細化による鋼塊組織の変化を考慮すればゴーストゾーンに及ぼす積極的な効果が期待される。

(c) 機械的性質: チタン滓処理をした場合の鋼材の機械的性質の一例を Table 5 に示す。即ち機械的性質は未処理の場合と大差なき事が分る。

III. 結 言

チタン滓を電気炉滓に若干添加して鋼滓中 TiO₂ の鋼塊組織に及ぼす影響を添加法としての長所, 鋼塊の硫黄偏析, 脱酸・脱窒, 結晶粒度, 機械的性質の諸点に就て調査した結果かゝる間接添加法が直接添加法に比し優れている事を知つた,

(93) 脱酸剤の添加量, 方法が鋼質に及ぼす影響について (I)

(予備実験)

The Effects of the Methods of Deoxidizing to the Steel Quality (I)

Takeo Horigome, et alius.

富士製鉄 釜石製鉄所研究所 工〇堀 籠 健 男
理 安 宅 弘

I. 緒 言

通常, 鋼は炉内で一部脱酸後, 取鍋に Fe-Si, Al 等を添加脱酸するが, セミキルド, リムド鋼等には少量乍ら直接 mold に脱酸剤を添加する。一方これら脱酸剤は粒度調整にも重要な役割を果している。

従つて脱酸剤の添加量, 方法によつては鋼質に重大な影響のある事は衆知の通りで, 清浄な而も結晶粒度も調整された鋼を得るためには是非とも明確にされなければならない問題である。

所で一般には清浄な湯が得られるという理由で上述の如く取鍋脱酸が行われている。然し一部では直接 Al 等の脱酸剤を mold に添加しても非金属介在物は特に増加せず, 却つて粒度調整が容易であるという利益があると云われている。

本報告は脱酸剤の添加量, 方法を変化させその場合の非金属介在物の量, 分布, 清浄度及び粒度を調査し脱酸剤の挙動を追求するために行つた予備実験である。

II. 試料及び実験方法

1) 300 kg の電気炉(シロー type, 塩基性)で熔解, 上注で 40 kg の小鋼塊 (mold size, 上部 120×120 mm, 下部 110×110 mm, 高さ 350 mm) を Table 1 の如く Al の添加量, 方法を変えて 6 個作製した。これら鋼塊を中央部で縦断, その一半の top, middle, bottom に相当する部分を鍛造比 10 に鍛造し粒度, 清浄度調査の試料とした。他の半分で, サンド, Al, Al₂O₃ 等の分析を行つた。

2) 3 ton の酸性エルー式電気炉で熔解, 約 500 kg 鋼塊 (上部 290×290 mm, 下部 240×240 mm, 高さ 800 mm) を Table 1 の如く 6 個作成した。これらを 100 mm 角に鍛造し ingot の top, middle, bottom より試料採取し, 1) と同様な調査を行つた。

Table 1. Experimental ingots

40 ingot (C=0.35, Si=0.2, Mn=0.5)

(top pouring)

Ingot No.	Method of addition	Al added (%)	Ingot No.	Method of addition	Al added (%)
1	mold	0.01	4	ladle	0.01
2	"	0.05	5	"	0.05
3	"	0.1	6	"	0.1

500 kg ingot (hot top)

Ingot No.	Method of addition	Al added (%)	Ingot No.	Method of addition	Al added (%)
A		none	D	under nozzle	0.05
B	mold	0.01	E		0.05
C	mold	0.05	F	ladle	0.06

A, B, C, D, F; top pouring

E; bottom pouring