

11 (1944) p. 213; 12 (1945) p. 253.

J. D. Lubahn & Sachs: Trans. ASME, Feb. (1950) p. 201.

寺沢一雄: 軟鋼における塑性学の研究 p. 45.

2) 例えば, G. Gerard: Jour. Aeron. Sci. 13 (1946) p. 161.

(102) 含 Ti 鋼に関する研究

Study on Ti Steel.

H. Hirano, et alius.

神戸製鋼所, 神戸研究部

工〇平 野 垣・日 浦 保

I. 緒 言

含 Ti 鋼はグラスライニング用鋼材として利用されているが, その特徴とするところは焼成時に気泡の発生を防止または減少せしめること, および深絞り性能が勝れているために深絞り後グラスライニングを行うことができる等の理由によるものであるが, かゝる特性は Ti が N, S, C 等に対し, 強力な親和力を有することによるものである. 従来 enamelling steel としては Ti/C 比が 4.2~17.5 程度のものが使用されていたが, Ti/C 比が 4 以下の場合でもグラスとメタルとの密着性を増進する上には卓効があるがその機構についてはなお不明な点が多い. Ti 鋼を熔製せんとする場合 Ti は O, N に対し強力な親和力を有し, 塩基性鋼滓中の各種酸化物と反応するために所定量の Ti を含有する鋼を現場操業として常に熔製することは技術的に検討を要する問題である. 含 Ti 鋼は砂疵を発生し易くまた清浄度を低下せしめる等の欠点をも有するので製鋼に際しては特に注意を要する. 筆者等はかゝる観点に立つて Ti 鋼の熔製方法 Ti 鋼における TiO<sub>2</sub>, TiN 等の非金属介在物の発生な

らびに TiC の発生等に対して熱力学的考察を加え, 関連した二三の現象について研究したので報告することとする.

II. 塩基性電弧炉における Ti 鋼の熔製実験

enamelling 用 Ti 鋼の最も重要な使用目的は焼成時の気泡発生の防止であるが, かゝる目的に対しては Ti/C > 4 以上であることが必要とされているが Ti の添加量が多くなれば砂疵の発生鋼塊表面状況の劣化に伴うピレットの表面割れ等の欠陥を伴い易いので, かゝる欠陥を避ける 1 方法として C=0.04%, Ti=0.2% 程度の低炭素鋼を狙うことが重要である. なおガラスとの密着性を増進せしめることを目的とする場合には 0.1~0.2% Ti を含有すればよい. Ti 添加法に関し行つた実験結果を要約すれば次の通りである.

i) 取鍋内で Fe-Ti を添加する方法は出鋼時 Al で予備脱酸を行つても歩留りのいちじるしい変動ないしは鍋下出鋼材中の Ti 濃度の不均一を来し易い. 最も熔融点の低い 66% Fe-Ti (熔融点 1085°C) を使用してもかゝる傾向がある.

ii) 炉内にて Fe-Ti を添加する方法

Ti により還元される可能性のある塩基性鋼滓中の不安定酸化物 FeO, MnO, SiO<sub>2</sub> 等を予め還元することなく, かつ歩留を考へて多量に Fe-Ti を投入することは Fe-Ti よりの Si および Fe-Ti 中の Ti ならびに Fe-Ti 中の Al による鋼滓からの Si の還元などによる Si 量の増加を来し, さらに鋼塊には砂疵が多発する. したがつて健全なピレットがえられない.

iii) 還元期に鋼滓上に TiO<sub>2</sub> を投入し Al 屑にて充分に FeO, MnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> を還元した後, 炉内に Fe-Ti を投入する方法.

本法は最も理想的な方法であり, 炉内に投入した Fe-

Table 1. Chemical composition of metal (SD 367)

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Al	N inso.	N sol.
At the end of oxidizing period	0.029	tr	0.19	0.009	0.024	0.17	—	—	0.0035	0.0037
Before adding Ti	0.059	0.16	0.40	0.013	0.017	0.14	0.08	0.051	0.0096	tr
Before tapping	0.051	0.12	0.31	0.014	0.017	0.15	0.21	0.025	0.0091	〃
Sample from the ladle	0.050	0.18	0.31	0.015	0.015	0.14	0.10	0.011	0.0096	〃

Table 2. Chemical composition of slag (SD 367)

Oxide	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
At the end of oxidizing period	9.46	17.97	4.56	49.61	12.58	—	—
Before adding Ti	4.22	1.56	<0.01	61.43	4.06	23.60	3.80
Before tapping	4.92	2.19	0.02	60.26	5.54	18.10	2.28

Ti の歩留は 80~100% である。ただし出鋼時の酸化により Ti 量は減少するので特に注意を要する。本操業結果の 1 例を Table 1 および Table 2 に示す。使用した Fe-Ti は Al および Si を全く含まない特製せる 45% Fe-Ti であつて Si は全く添加していないので熔鋼中の Si は Al または Ti により鋼滓より還元されたものである。

### III. Ti 歩留りに関する熱力学的考察

#### i) 鋼滓の Al 還元

還元期鋼滓上に  $TiO_2$  を投入し Al 屑にて鋼滓を還元する場合、被還元性の難易を定性的に判定するために鋼滓中の各種酸化物が遊離の形で存在するものと仮定し  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  等の各種酸化物より 1 モルの酸素を Al により還元する場合の  $1600^\circ C$  における自由エネルギー変化を計算すれば (計算略) 第 1 に Fe が次に Mn, Si, Ti の順に還元され易いことが判る。本実験では含  $TiO_2$  鋼滓を Al で還元し鋼滓より一部 Ti を還元せしめた後、特製せる純 Fe-Ti を添加するわけであるが炉内では一応 Ti の高歩留を期待しえても出鋼時における酸化、窒化、取鍋内における耐火物との反応等による損失が考えられる。

#### ii) 出鋼時の Ti 損失

Ti は O, N, S, C の中 O との親和力が最も強いので出鋼時の酸化について考察することとする。

$$\begin{aligned} Ti(1\%) + 2O(1\%) &= TiO_2(S) \\ \Delta F^\circ &= -154,740 + 54 \cdot 0T \\ \log K &= \log [Ti\%][O\%]^2 = -\frac{33,830}{T} + 11.80 \\ K_{1650^\circ C} &= 1.59 \times 10^{-6} \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

出鋼時熔鋼は還元鋼滓で覆われていた炉内の状態から大気中を流出して取鍋内に入るわけであるから再酸化される。この場合の熔鋼の酸化量を仮に C-O 平衡に到達するまで酸化されると仮定するとその酸化量は次のごとき値となる。

$$\begin{aligned} C + O &= CO(g) \quad \Delta F^\circ = -8510 - 7.52T \\ \log K &= [C\%][O\%] = -\frac{1860}{T} - 1.643 \\ 1650^\circ C \text{ では } K &= [C\%][O\%] = 0.00245 \dots (2) \end{aligned}$$

ゆえに出鋼温度を  $1650^\circ C$  とすれば  $C=0.05\%$  の場合には  $O=0.049\%$  となり、したがつてかゝる酸素量と平衡しうる Ti 量は (1) 式より  $0.00063\%$  となり、Ti は出鋼により大半酸化することになる。しかし実際には熔鋼の酸化速度、C, O, Ti の拡散速度、共存する脱酸剤の作用等多くの因子により Ti の酸化損失量は決定されるわけであるが、「出鋼」なる操作は Ti 歩留上、熱力

学的には極わめて危険度の高くなる可能性のある操業過程であることを認識しなければならない。

### IV. Ti 鋼における $TiO_2$ , TiN, TiC の発生に関する熱力学的考察

Table 1 中の SD 367 の Ti/C 比は 2 程度で従来の 4 以上なる値よりは遙かに低値であるがガラスの密着性を向上せしめる上にはいちじるしい効果が認められたのであるが、かゝる Ti 鋼中における Ti の形態について考察することとする。

#### i) TiN の生成に関する検討

SD 367 出鋼材中の  $\Sigma N=0.0096\%$  で悉く不溶性 N, すなわち TiN 型の N である。今仮に  $1550^\circ C$  における熔鋼中の可溶性  $N=0.0096\%$  であると仮定すると、

$$\begin{aligned} Ti(1\%) + N(1\%) &= TiN \\ \Delta F^\circ &= -75880 + 26.98T \\ \log K &= -\frac{16590}{T} + 5.897 \\ 1550^\circ C \text{ では } K &= 0.000627 \end{aligned}$$

したがつて  $N=0.0096\%$  の場合にはこれと平衡しうる Ti 量は  $1550^\circ C$  では  $Ti=0.0653\%$  となる。本材中の  $Ti=0.10\%$  であり、また TiN の融点は高いので TiN は一次介在物として熔鋼より析出することになる。

#### ii) $TiO_2$ の生成に関する検討

$1550^\circ C$  においては  $[Ti\%][O\%]^2=1.74 \times 10^{-7}$ 。したがつて  $1550^\circ C$  における  $O=0.008\%$  とすれば、かゝる酸素量と平衡しうる Ti 量は  $0.0027\%$  となり本材程度の Ti を含有する場合には Ti はほとんど  $TiO_2$  として  $1550^\circ C$  から一次介在物として析出することになる。

#### iii) TiC の生成に関する検討

前述せるごとく本材では TiN,  $TiO_2$  が一次介在物として熔鋼から析出することを述べたが単純化するために熔鋼中の O, N, がいずれも凝固と同時に Ti 化合物として完全に固定されたと考えると残存せる Ti は  $0.055\%$  となる。C  $=0.05\%$  の場合 TiC は  $1550^\circ C$  では一次炭化物として析出することはない。したがつて TiC は凝固後析出することになる。次に  $\gamma$  鉄中における TiC の生成過程について検討する。

$$\begin{aligned} Ti\gamma(1\%) + C\gamma(0.1\%) &= TiC(S) \\ \Delta F^\circ &= -48400 + 25 \cdot 0T: (877 \sim 1492^\circ C) \\ \log K &= \log [Ti\%][C\%] = -\frac{10579}{T} + 5.464 \end{aligned}$$

C  $=0.05\%$ , Ti  $=0.055\%$  の場合 TiC の生成開始温度は  $1046^\circ C$ , であり、 $910^\circ C$  では Ti はほとんど TiC として固定されることになる。C  $=0.05\%$  Ti  $=0.20\%$  の

場合には TiC の生成開始温度は 1144°C となる。

V. 結 論

以上の実験および熱力学的考察の結果次の結論をえた。

i) 一定の Ti を含有する Ti 鋼を熔製する場合、還元期鋼滓上に TiO<sub>2</sub> を撒布し Al で還元した後炉中で Fe-Ti を投入する方法が最も確実な方法であり、過剰に Fe-Ti を投入する必要がないので砂疵の少ない良質な鋼材を熔製しうる。なお Fe-Ti は Al, Si を含まない純 Fe-Ti を使用した方が砂疵防止に有効である。

ii) 出鋼による Ti の酸化損失は比較的大であり、熱力学的に考察しても危険度の高いことが判る。

iii) C=0.05%, Ti=0.10%, N=0.0096%, O=0.008%鋼における TiO<sub>2</sub>, TiN, TiC などの析出に関し熱力学的考察を加えた。

なおその他 Ti 鋼に関する 2, 3 の現象について言及する。

(103) 2% C-12% Cr ダイス鋼 (SKD 1) におよぼす V の影響

Effect of V on 2% C-12% Cr Die Steel (SDK 1)

Y. Matsunaga, et alius.

大同製鋼研究所

工藤原達雄・松永幸雄

I. 緒 言

2% C-12% Cr 鋼は耐摩不変形用鋼として幾多の優れた性能を具備しているため各種冷間加工作業に古くから汎用されている代表的な型鋼であるが、一面韌性に乏しくかつ機械加工性が悪いことが欠点としてあげられている。

鋼に少量の V を添加すると、V の脱酸脱窒作用による材質の向上、結晶粒粗大化温度の上昇、韌性の改善などで効果あるとされているが、しかし 2% C-12% Cr 鋼の諸性質におよぼす V の影響特に実用性に対する V の

効果についてはほとんど知られていない現状にある。

我々は実用鋼として V 添加の有効限界量を確認するため、2% C-12% Cr 鋼 (SKD 1) に V を 0.5 および 1% 添加した Table 1 に示すとき化学成分を有する鋼について、基礎的諸性質を調べ、さらに 0.5% V 鋼と SKD 1 について抜型としての実用性能比較テストを行った。

II. 実験結果

1. 変態点

本多式熱膨脹計により加熱および炉冷 (200°C/h) の変態開始および終了温度を、また佐藤式自己記録焼入試験機により各オーステナイト化温度に 10 mm 均熱後空冷した場合の Ms 点を測定した。結果は Table 1 に示す通り Ac, Ar の開始および終了温度、ならびに Ms 点は V の増量と共に上昇を示している。

2. 焼入硬度

本鋼は焼鈍状態で微細な θ 炭化物および巨大な η 炭化物が多量に存在するため、焼入加熱時のオーステナイト中への炭化物の溶解量が焼入硬度と密接な関係を有する。したがって加熱時間の影響もかなり大きく、最高硬度は加熱時間短き場合は高温側に、また長い場合は低温側に移行するが、この傾向は含 V 鋼においてさらに大となっている。

各加熱温度による焼入硬度におよぼす V 量の影響は、高硬度がえられる 900~1000°C では V 量による硬度差は余り認められないが、低温および高温では V 添加の影響が明瞭に現われる。すなわち V 添加により Cr 炭化物の他に V 炭化物が形成されることにより、低温加熱では未固溶炭化物量が多く、オーステナイトの C 濃度低きため焼入硬度は低い、高温では残留オーステナイトによる硬度低下は小さい。したがって含 V 鋼は焼入温度が高温側に移行しても硬度の安定範囲が大きい。

3. 焼戻硬度

900~1100°C の各温度で 20 mm 加熱油焼入後、100~800°C の各温度で 1 h 焼戻した場合の硬度は Fig. 1 に示すごとく、900~950°C 焼入では各鋼共焼戻温度の

Table 1. Chemical composition and transformation point of specimens.

Steel	Elements (Wt%)									Ac °C		Ar °C		Ms (air cool) °C		
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	V	begin	end	begin	end	900*	950*	1000*
A (SKD 1)	2.33	0.34	0.33	0.013	0.026	0.04	0.10	12.42	—	793	827	750	700	250	145	110
B	2.16	0.59	0.32	0.013	0.024	0.04	0.11	13.42	0.54	798	847	760	710	280	180	130
C	2.19	0.28	0.30	0.012	0.023	0.03	0.10	13.16	1.05	817	856	770	720	290	220	140

\* austenitizing tempd.