

鑄鉄のガス含有量について(第2報)

Gas Content in Cast Iron (Report 2)

小 野 裕*
Hiroshi Ono

内 容 梗 概

鑄鉄熔湯に対する脱酸剤の効果をガス含有量の変化から検討した。脱酸剤としては Si, Al である。

さらに鑄鉄熔湯の脱窒剤としての Al の効果について検討し、減圧脱ガス法とその効果について検討した結果を述べる。

1. 緒 言

第1報⁽¹⁾においては鑄鉄熔湯のガス含有量の変動要因について述べた。本報告においては熔湯のガス含有量を低減させる方法として採用される脱酸剤、脱窒剤および減圧脱ガス法の効果について述べる。

製鋼にあたっては一般に Si, Al などで強制脱酸を行うが鑄鉄ではこの強制脱酸はあまり考慮されておらず、最近では強制脱酸の悪影響⁽²⁾が明らかにされつつある。鑄鉄において強制脱酸が考慮されていないのは C, Si などのいわゆる脱酸元素を多量に含んでおり、かつ溶解温度が低いために鋼の場合に比較して CO の発生する機会が少ないことのためであろう。しかし鑄鉄においては酸素、窒素、水素などのガスが気泡巣を形成するだけでなく、黒鉛化に著しい影響を与え、したがって機械的性質そのほかにも大きな影響を持っている。

2. 脱酸剤とその効果

鑄鉄の脱酸剤は一般に製鋼におけるそれと同じで Si, Fe-Si, Al, Ca・Si および SiC などが用いられている。すなわち Bolton⁽³⁾, Piwowarsky⁽⁴⁾, Tilley⁽⁵⁾, Dirker⁽⁶⁾, Williams⁽⁷⁾ 氏らは Fe-Si または Ca・Si, Williams, Taub⁽⁸⁾, Heine⁽⁹⁾ 氏らは Al, Kleeman⁽¹⁰⁾ 氏は Si C, Derge⁽¹¹⁾ 氏は Mg-Al-Si 合金による脱酸について研究している。

Ca・Si による脱酸については第1報に述べたので、ここにはそのほかの脱酸剤の効果について述べる。

Heine⁽⁹⁾氏は種々の元素の脱酸力について検討し、第1表に示す値を報告している。この表において Si の脱酸力が比較的大であり、Ti, V のそれが小さいが、彼の実験は可鍛鑄鉄用の白鉄であるので鼠鑄鉄では多少様相が異なるであろう。

第2表は Williams⁽⁷⁾氏らの実験結果で熔湯の酸素含有量が低い場合には Fe-Si を添加しても酸素含有量が減少しない場合もあるが、酸素含有量が多い場合には約

第1表 各種元素の脱酸力

元素	Fe 中の O ₂ を 0.006% にする ための残留量	酸化物	O ₂ を0.026%から0.006% %にするための量		Al との脱酸 力の比 atomic %
			全 量	脱酸に要し た%	
Si	1.0%	SiO ₂	1.0175	0.0175	0.964
V	0.272%	V ₂ O ₅	0.3145	0.0425	0.53
Ti	0.00198%	TiO ₂	0.0320	0.030	0.563
B	0.00037~ 7.53×10 ⁻⁵ %	B ₂ O ₃	0.0094	0.0090	2.49
Zr	7.29×10 ⁻¹² %	ZrO ₂	0.057	0.057	0.293
Al	1.45×10 ⁻²⁰ %	Al ₂ O ₃	0.0225	0.0225	1

第2表 Fe-Si および Al による脱酸

脱 酸 剤	脱酸前 O ₂ (p.p.m)	脱酸後 O ₂ (p.p.m)
Fe-Si (96% Si) 0.2%	60	26
	53	46
	105	43
	32	31
	48	25
Al 0.01% Al 0.005%	140	72
	106	86
	91	
	135	

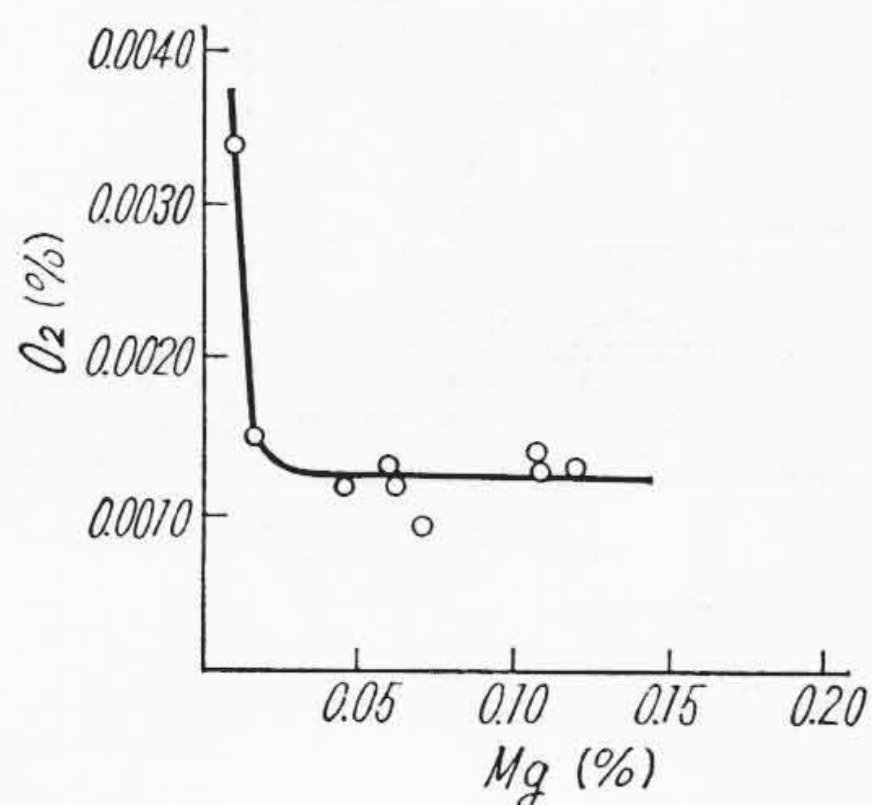
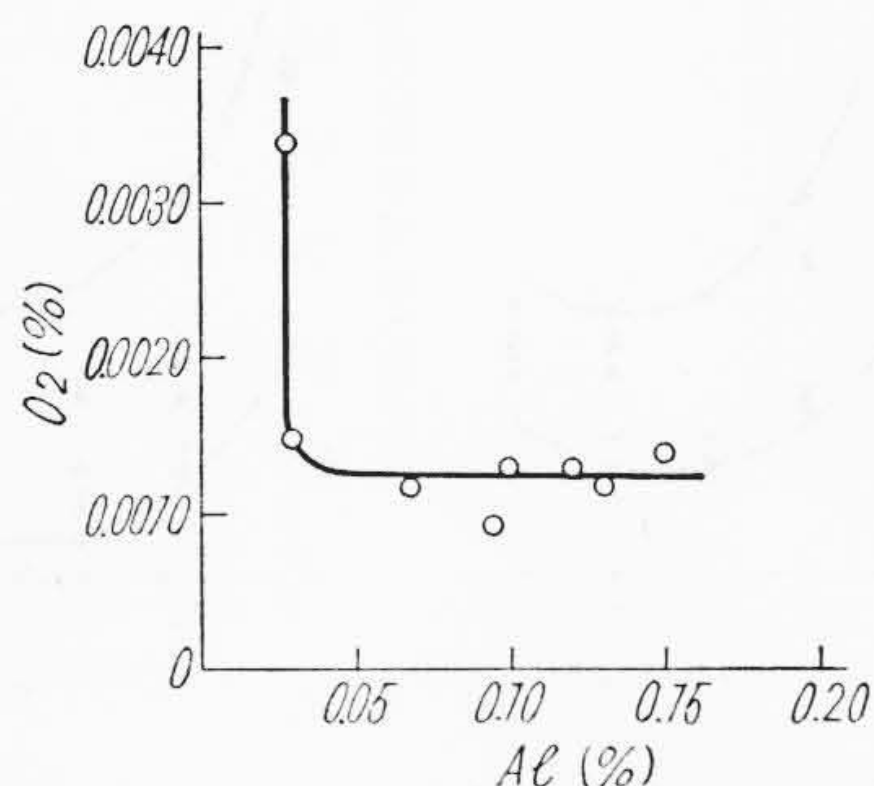
1/2 にも減じている。この結果は筆者の Ca・Si を添加した場合の酸素含有量の変化とよく一致し、Fe-Si による脱酸限がかなり高いことがわかる。

Al 添加による酸素の減少は Fe-Si の場合より少ないが、この原因は生じた Al₂O₃ が熔湯から除去されず、これを定量しているためではないかと考えられる。またかれらは Al による脱酸は 0.3% Al まででそれ以上では Al₂O₃ が熔湯の表面をおおい鑄物に欠陥を生ずるといっている。

Bolton⁽³⁾氏の実験によれば Cupola の送風過剰の熔湯が Fe-Si および Ca・Si による脱酸によって改善され、Piwowarsky⁽⁴⁾氏の実験によればキューボラと電気炉の2重溶解を行った熔湯は Fe-Si または Ca・Si の添加によって品質が改善されず、キューボラのみで溶解した熔湯は取鍋または樋で Ca・Si または Fe-Si により脱酸することによって品質が改善されることを示している。

Taub⁽⁸⁾氏は可鍛鑄鉄用の熔湯に対する Al 添加法と

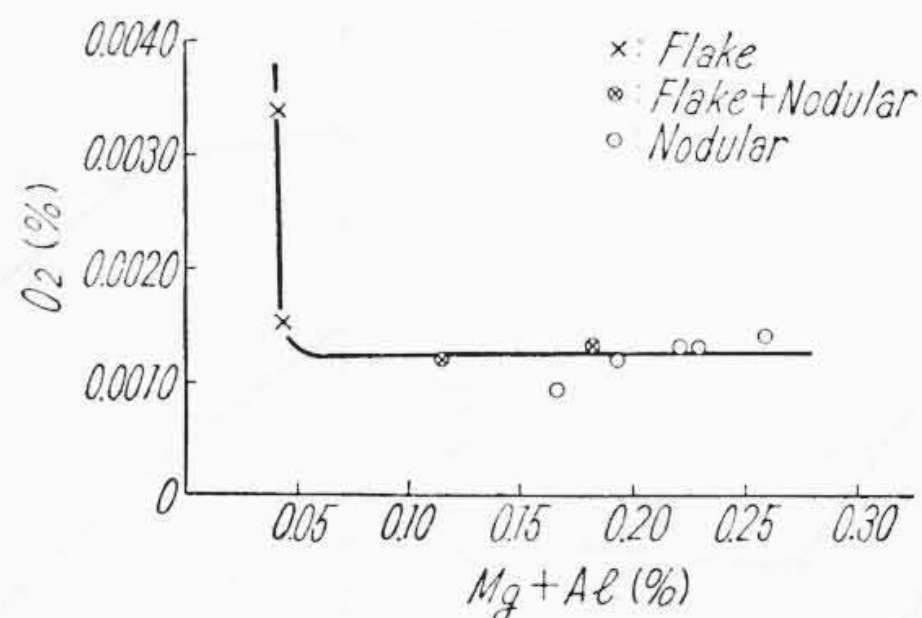
* 日立製作所日立工場


 第1図 Mg 残留量と O_2 含有量の関係

 第2図 Al 残留量と O_2 含有量の関係

脱酸効果の関係について検討した。すなわち添加方法を (1)土瓶式取鍋中で固体 Al 添加, (2)土瓶式取鍋で熔融 Al 添加, (3)樋で固体 Al 添加, (4)樋で熔融 Al 添加および (5)固体 Al を炉頂から材料とともに添加する 5 とおりに変えて実験した結果炉頂添加が最も有効で次いで樋での添加が良く, 取鍋中で固体 Al を添加する方法が最も効果が少ないことを報告している。

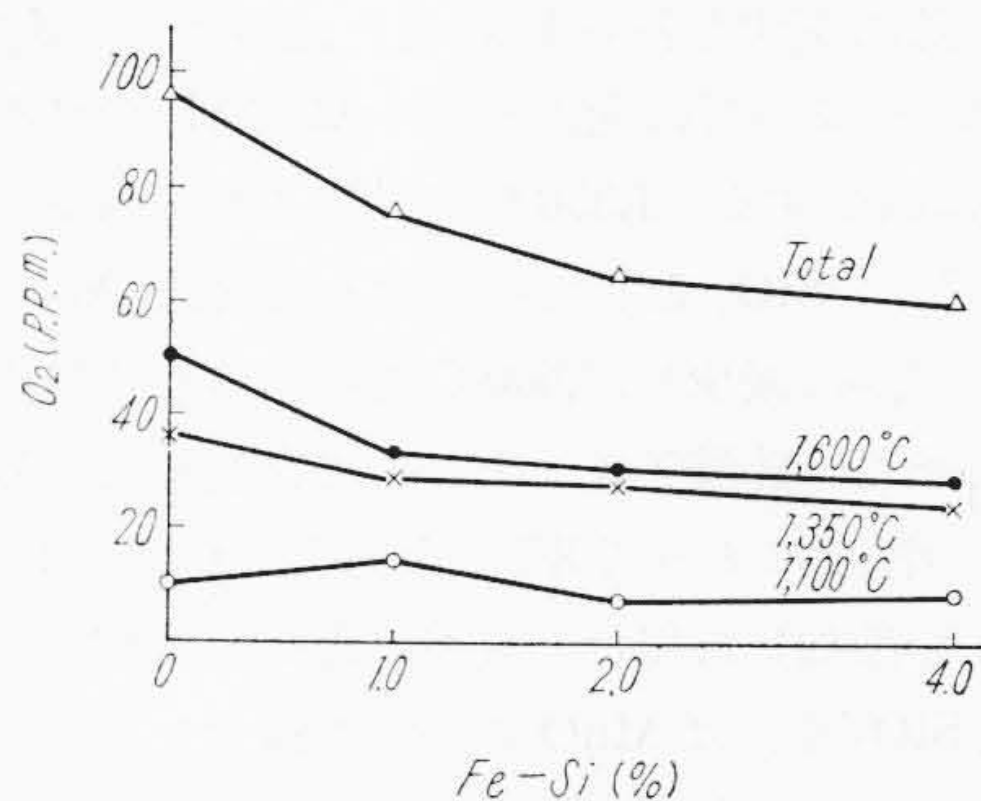
Derge⁽¹¹⁾ 氏はノジュラー鑄鉄製造にあたっての脱酸について検討し, T.C 3.5%, Si 3%, Mn 0.12%, P 0.018%, S 0.025% の熔湯に Mg 7%, Si 45%, Al 2.7%, Ca 1.5%, 残 Fe の合金を加え, 金型に鑄造した試料のガス含有量を真空熔融法によって分析し, 残留する Al, Mg, Si および酸素量の関係について調べ, Al, Mg および (Al+Mg)% と酸素含有量の間には第1~3図の関係があり, Al, Mg は脱酸作用を有するが Si は脱酸作用がないとしている。

SiC の脱酸について Kleeman⁽¹⁰⁾ 氏は SiC の地金の 1% を追込めコークスとともに使用する方法が最も脱酸効果が良く, これによってスラグ中の FeO は第3表に示すように約 20~30% 低下し, チルは浅くなり, 機械加工性が良好となることを報告している。すなわち SiC は熔融点が高く, 燃焼帯で初めて熔湯に溶解して発生期の Si と C とに分解して SiO_2 または CO として酸素を除く作用が強く, また取鍋脱酸に比して作用時間が長いと


 第3図 (Mg+Al) 残留量と O_2 含有量の関係

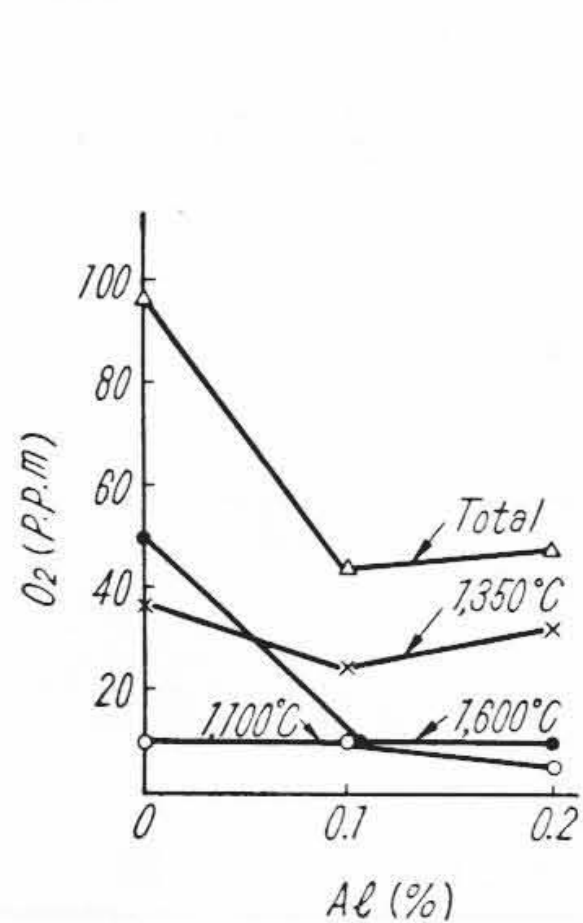
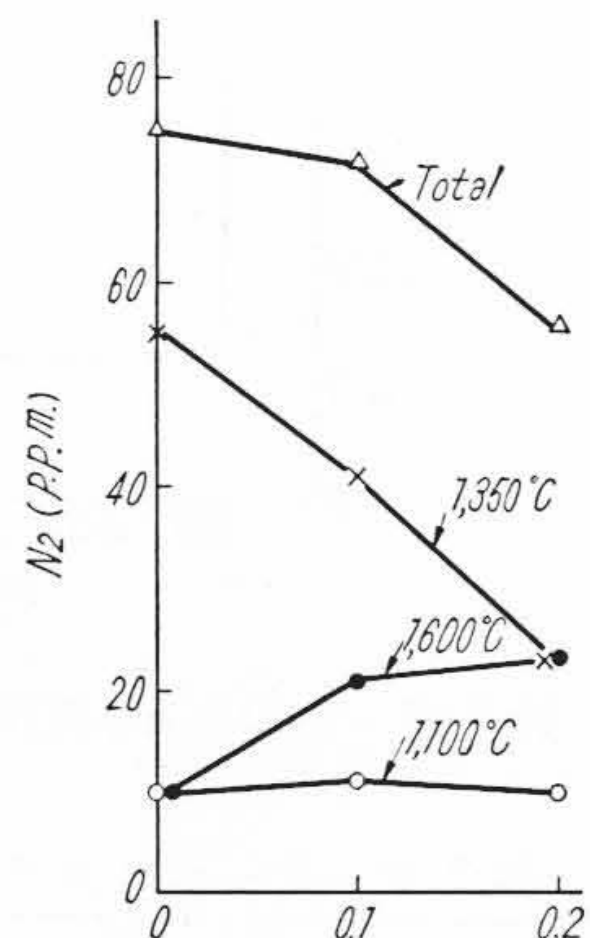
第3表 キュポラスラグの SiC による脱酸

試料	処 理	平均 FeO (%)	試料数	FeO 減少率 (%)
A	SiC 脱酸	2.59	12	19.8
	非脱酸	3.23		
B	SiC 脱酸	6.35	12	31.9
	非脱酸	9.32		
C	SiC 脱酸	1.00	12	32.0
	非脱酸	1.47		


 第4図 Fe-Si 添加量と O_2 含有量の関係

述べている。

筆者は一般的に用いられる脱酸剤, すなわち Al および Fe-Si の脱酸作用について検討した。実験に用いた熔湯はキュポラで溶解し, これに Al または Fe-Si (75%Si) を添加し, 金型に鑄造した 6φ の試料のガス含有量を真空熔融法によって分析した。なおこの分析にあたっては鑄鉄中に存在する酸素の形態を明らかにするために試料を 11,00°C, 1,350°C および 1,600°C の各温度で分別定量した。第4図は Fe-Si の添加による酸素含有量の変化を示し, 鑄鉄中の全酸素は Fe-Si の添加によって減少するが 1,100°C で抽出される酸素, すなわち FeO または遊離の酸素の減少はほとんどなく, 1,350°C および 1,600°C で抽出される酸素すなわち SiO_2 と硅酸アルミナとして存在する酸素が減少することが推定された。これらの現象は Si の添加によって生じた SiO_2 がすでに存在していた Al_2O_3 , MnO などと硅酸塩を生ずるか, あるいはすでに存在していた硅酸塩と結合して硅酸塩粒が大となり, 浮上しやすくなって除かれたものと考えられる。

第5図 Al添加量とO₂含有量の関係第6図 Al添加量とN₂含有量の関係

Al添加量と酸素含有量の関係は第5図に示すように全酸素量はAl 0.1%の添加によって約1/2に減少し、0.2%のAlを添加してもほとんど変化しない。また1,100°Cで抽出される酸素すなわちFeOまたは遊離の酸素は0.1%Alの添加によって変化せず、0.2%Alの添加によって約1/2に減少する。1,350°Cで抽出される酸素すなわちMnOまたはSiO₂として存在する酸素はAlの添加によってわずかに減少し、1,600°Cで抽出される酸素すなわちAl₂O₃または硅酸アルミナとして存在している酸素は0.1%Alの添加によって著しく減少し、0.2%Alでは0.1%のAlを添加した場合と大差がない。これらの結果からAlはSiO₂またはMnOの一部を還元して全酸素を減ずるが、0.1%Al程度では活性の酸素は減少せず、これ以上のAlを添加することによって全酸素は減じないが活性の酸素を減少させる作用があることがわかった。

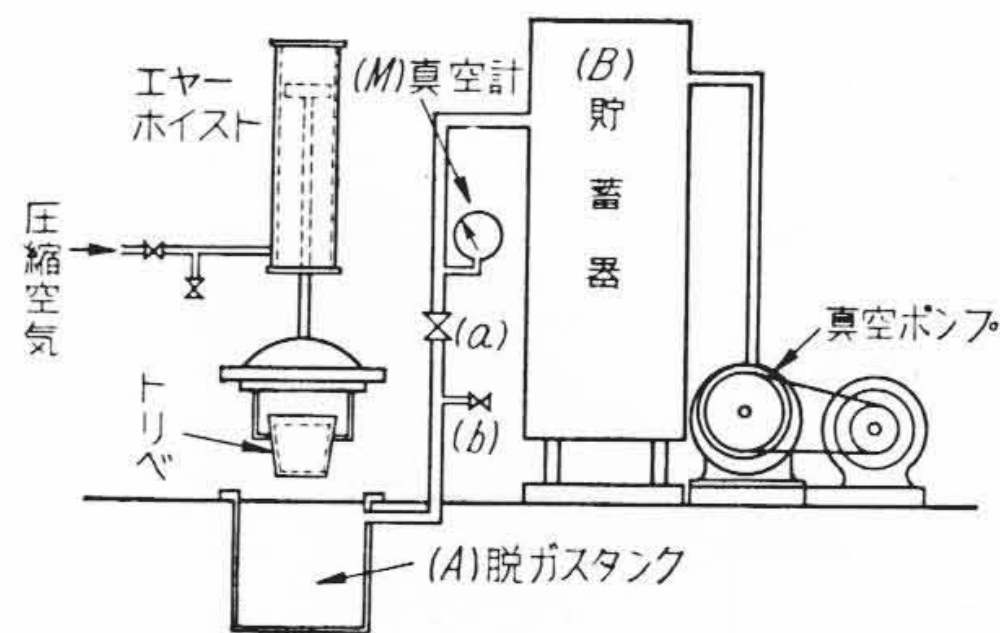
以上の筆者の実験からFe-SiおよびAlによる脱酸作用はSiO₂あるいは硅酸アルミナなどの減少には大きな効果があるが、鑄鉄の凝固時に放出されるCO量を支配すると考えられる活性の酸素はほとんど減少せず、これを減ずるにはかなり多量のAlを要することが推定される。

3. 脱窒法とその効果

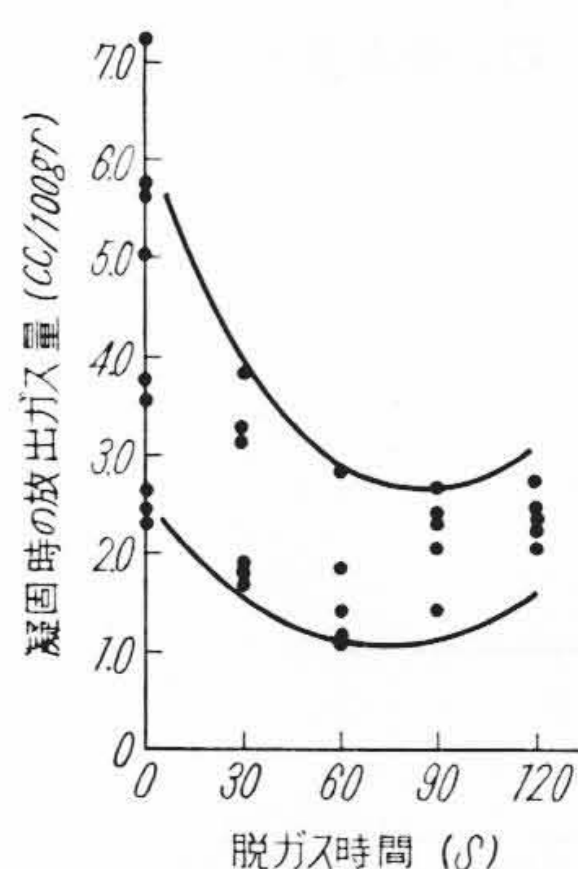
窒素はほかの元素と結合する力が弱く、これを除去することが困難であるが、Ti, V, Zr, Al, Bなどは窒素との親和力が比較的大きな元素として知られている。一般に窒素は鑄鉄において重要視されていなかったが最近においてはその悪影響⁽¹²⁾⁽¹³⁾が明らかにされつつある。

窒素の有害性については宮下博士⁽¹⁴⁾が古くから研究され、最近においては英国の委員会や筆者らによってほぼ同一の結果が得られている。

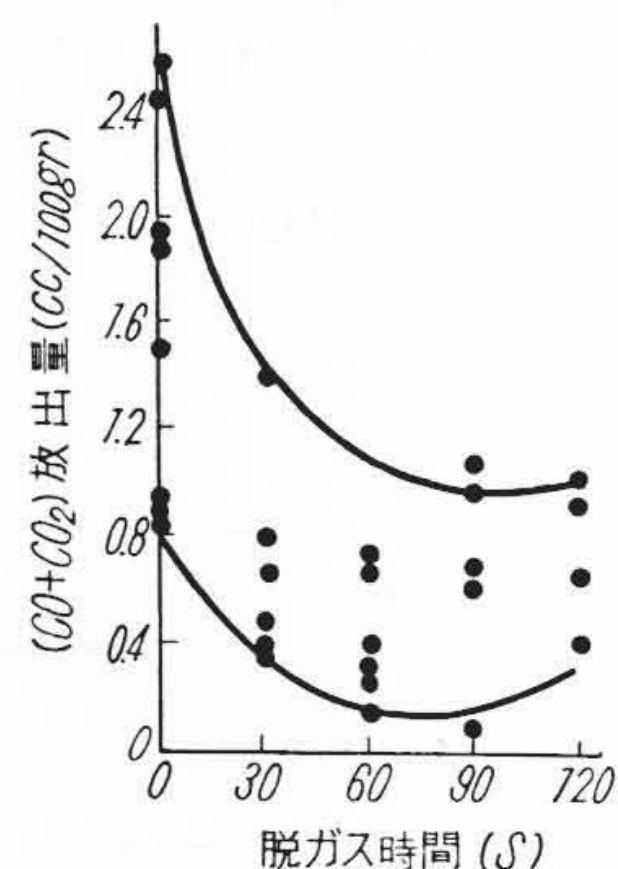
宮下博士は坩堝炉によって脱窒について実験し、スラグ中にAl₂O₃およびTi, Zr, Bの酸化物が存在するとき、



第7図 減圧脱ガス装置



第8図 脱ガス時間と凝固時の放出ガス量の関係

第9図 脱ガス時間と(CO+CO₂)放出量の関係

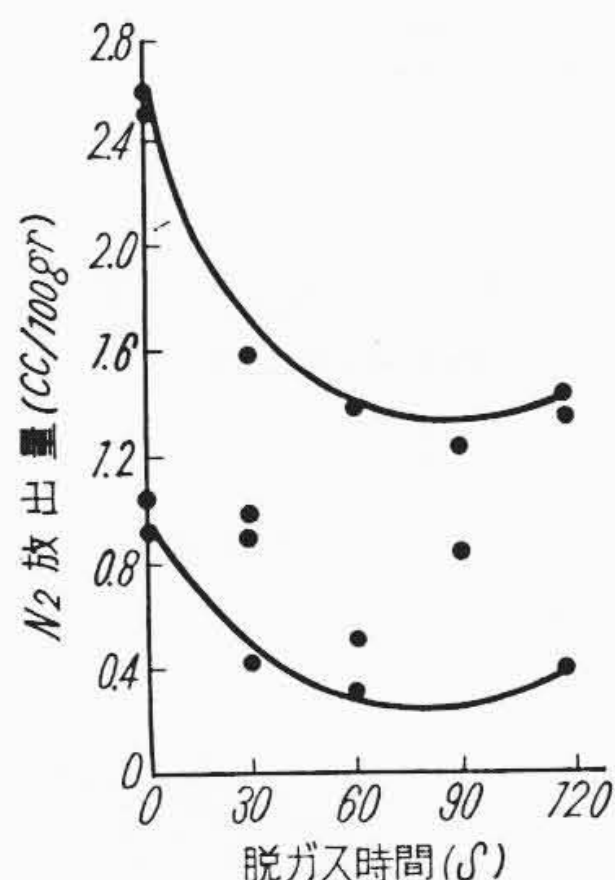
および高温に保持し、還元状態に保つときは脱窒作用の行われることを報告し、さらにキュボラ熔解にあたってイルメナイトを3%使用した場合と使用しない場合について実験し、イルメナイトの使用によって31.4 p.p.mから24.1 p.p.mに窒素含有量が低下することを認めている。

Alの脱窒効果についての筆者の実験結果は第6図に示すようにAlの添加によって1,100°Cで抽出される窒素、すなわち遊離の窒素は変化せず、1,350°Cで抽出される窒素、すなわちSi, Crなどの窒化物は著しく減少し、1,600°Cで抽出される窒素、すなわちAlの窒化物はAlの添加量とともに増加する。さらにこれらの総和としての窒素はAlの添加によって減少することがわかり、Alが脱窒能力を有することが実証された。

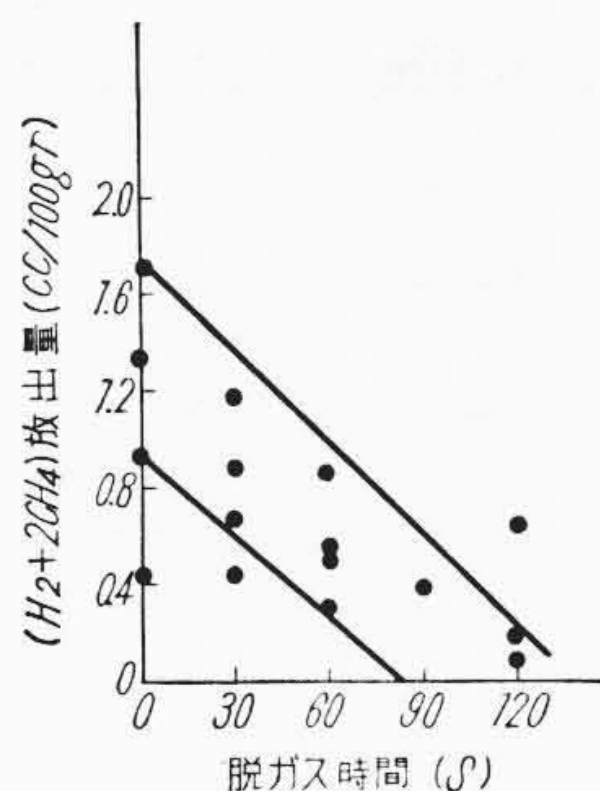
4. 減圧脱ガス法

この方法は熔湯を真空に保持した容器中に入れて脱ガスを行わんとするもので原理的には真空熔融に準ずるものである。すなわち熔湯へのガスの溶解はSievert'sの法則に従うので外圧を小さくすれば熔湯中に溶解したガスが減ずることを利用する方法である。

この方法を鑄鉄に利用した実験的研究は田中博士⁽¹⁵⁾によって始められたものである。



第10図 脱ガス時間と N_2 放出量の関係



第11図 脱ガス時間と $(H_2 + 2CH_4)$ 放出量の関係

筆者⁽¹⁶⁾らは比較的多量の熔湯を本方法によって処理し、その効果を調べた。脱ガス装置の原理は第7図に示す。第7図において(A)は熔湯を入れる脱ガスタンクで(B)は(A)のタンク内を瞬間的に減圧するための貯蓄器である。(M)は真空計、(a)、(b)はバルブである。

この装置を用いて脱ガス処理した熔湯の凝固時の放出ガス量と脱ガス時間との関係を求めた結果は第8図に示すように脱ガス処理によって凝固時の放出ガス量が減るが、脱ガス時間が長くなると凝固時の放出ガス量が増加する傾向があり、最適の脱ガス時間の存在することがわかった。

凝固時の放出ガス中の $(CO + CO_2)$ 量と脱ガス時間との関係を第9図に、 N_2 量と脱ガス時間の関係を第10図に、 $(H_2 + 2CH_4)$ 量と脱ガス時間の関係を第11図に示す。これらの図からわかるように凝固時の放出ガス中の $(CO + CO_2)$ 量および N_2 量と脱ガス時間の関係は全放出ガス量と同一の傾向を有するが、 $(H_2 + 2CH_4)$ は脱ガス時間の増加とともに直線的に減少している。

5. 結 言

本報告においては鑄鉄熔湯のガス含有量を低下させる方法として脱酸、脱窒および減圧脱ガス法についての文献と筆者らの実験結果を併記したが、これらの点については定量的研究結果が少なく、最適の方法を示し得ないが

- (1) 脱酸剤の種類と使用量は溶湯中に存在する酸素の形態を考えて使用すべきであり、また普通の脱酸剤では遊離の酸素が減少しにくいこと。
- (2) Al が脱窒作用を有すること。
- (3) 減圧脱ガスによって凝固時の放出ガス量が減ること。

などがわかった。

参 考 文 献

- (1) 小野：日立評論 40, 1115(昭 33-9)
- (2) 池田 ほか：鑄物 28 (1956) 11
- (3) J. W. Bolton：Foundry 64(1936)No. 6, p 34
- (4) E. Piwowarsky：Giesserei 27(1940)21
- (5) M. Tilley：Amer. Foundryman 17(1950)No. 5 p 88
M. Tilley：Amer. Foundryman 22(1952)No. 4 p 46
- (6) A. H. Dirker：Trans. Am. Foundryman Ass. (1936)469
- (7) J. Williams ほか：Giesserei 40(1953)510
- (8) A. Taub：Foundry 83(1955)No. 11 p 131
- (9) R. W. Heine：Foundry 77(1949)No. 9, p 84
- (10) F. S. Kleeman：Foundry 79(1951)No. 1, p 101
- (11) G. Derge：Foundry 79(1951)No. 4, p 122
- (12) H. Morrogh：Foundry Trade J. 99 (1955) 723
- (13) 池田 ほか：鑄物 29(1957)499
" 29(1957)631
- (14) 宮下：鉄と鋼 23(昭 12)No. 9-p. 5
- (15) 田中：熔鉄の減圧処理
- (16) 檜垣 ほか：日立評論 37, 759(昭 30-4)

日立製作所社員社外寄稿一覧表

(その2)

(第81頁より続く)

(昭和33年12月受付分)

寄稿先	題 目	執筆者所属	執筆者
日本産業機械会工業小峰海外資料	空気およびガス圧縮機の数値制御	川崎工場 川崎工場	伊藤 茂 松本源次郎 他 8 名
日本電気協会電波新聞社電波新聞社ラジオ技術社日刊工業新聞社強化プラスチック協会	普及型電子顕微鏡日立アイロンスーパービス読本日立テレビ“シルビア”FY-340 G のサービスポイントテレビ用受信管のハウリングについてポリエチレン管とその使用法ポリエステル樹脂の屈折率とFRPの透明性	多賀工場 亀戸工場 戸塚工場 茂原工場 絶縁物工場 絶縁物工場	大沼嘉郎 鈴木幸治 田村 裕 富永幸雄 松島 喬 田中久雄

(第97頁へ続く)