

鑄鉄のガス含有量について(第1報)

Gas Content in Cast Iron (Report I)

小野裕*
Hiroshi Ono

内容梗概

鑄鉄のガス含有量の研究は多くの人々によつて行われているが、まだ判明していないところが多い上に研究結果も人によつて異なつているので、個々の論文を見たのでは誤りやすい。本報告は従来の研究報告と筆者の研究からガス含有量の変動要因について述べたものである。

1. 緒言

鑄鉄鑄物の製造に当つては多くの変動要因が存するため欠陥の発生原因、またはその機構について明らかにし得ないところが多い。その中でも熔湯中のガス含有量の変動については定量法のむずかしいこともあつて定量的な取り扱いができないことが多い。近年鑄鉄中のガス含有量の変動要因について多くの研究が行われているが、これらの研究結果はいまだ統一されていないので、ここに筆者の実験結果とともに取りまとめてみた。

鑄鉄のガス含有量については Fe-Si-Mn-C-O 系における熱力学的平衡、スラグと金属間の平衡、熔湯のガス溶解度などから理論的、実験的に O, N, H などの含有量を推定することが可能と考えられるが、これらの点から実際の鑄鉄のガス含有量を推定しうるほど研究が進んでいないので、本報告においては実験的研究に基づきガス含有量の変動要因について述べる。

2. 原材料の影響

鑄鉄においては主要成分が同一でもその性質が著しく異なることがしばしば認められ、これを履歴現象と称しており、この現象は使用する原材料によつて起つており、ガス含有量の変化によるものと推定されている。

このため原材料の差異によるガス含有量の変化については種々研究されている。

宮下博士⁽¹⁾はチルドロールの製造に当つて木炭鉄を用いた場合とコークス鉄を用いた場合とでは製品の性質および寿命に著しい差のあることを明らかにし、この原因を窒素含有量の差異によることを明らかにしている。

* 日立製作所日立工場

第1表 各種鉄鉄の酸素分析値

| 試料の種類 | 1,000°C で抽出した O ₂ % | 1,250°C で抽出した O ₂ % | 1,650°C で抽出した O ₂ % | Total O ₂ % | 備考 |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|----------------------|
| 八幡鑄物鉄 | 0.0016 | 0.0010 | 0.0102 | 0.0128 | コークス鉄 |
| 八幡再熔解 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0007 | 0.0011 | コークス鉄 クリプトル炉, 再熔解 |
| 釜石鑄物鉄 | 0.0025 | 0.0145 | 0.0024 | 0.0194 | コークス鉄 |
| 岩手鉄 | 0.0093 | 0.0053 | 0.0011 | 0.0154 | 木炭鉄 |
| 大暮鉄 | 0.0044 | 0.0015 | 0.0018 | 0.0077 | 木炭鉄 |
| 大暮再熔解 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0006 | 木炭鉄 クリプトル炉, 再熔解 |
| 日立宮崎鉄 | 0.0008 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0017 | 木炭鉄 |
| スエーデン鉄 | 0.0014 | 0.0033 | 0.0012 | 0.0064 | 木炭鉄 |
| パンチット鉄 | 0.0101 | 0.0007 | 0.0012 | 0.0119 | 電気鉄 |
| フィンランド鉄 | 0.0009 | 0.0007 | 0.0016 | 0.0032 | 電気鉄 |
| 電気炉鉄(川崎重工) | 0.0007 | 0.0007 | 0.0023 | 0.0037 | 電炉再生鉄 |
| 三栄鉄(A) | 0.0002 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0019 | 高炉再生鉄 |
| 三栄鉄(B) | 0.0002 | 0.0027 | 0.0029 | 0.0053 | 高炉再生鉄 |

第2表 各種鉄鉄のガス含有量

| 研究者 | 鉄鉄種類 | ガス含有量 (p.p.m.) | | |
|-------------|--------|----------------|--------|---------|
| | | O | N | H |
| 宮下 | 木炭鉄 | — | 9 | — |
| 宮下 | 高珪素鉄 | — | 22 | — |
| Bardenheuer | | 130 | 36 | — |
| 高橋 | 釜石鉄 | 8~89 | — | 2~7 |
| Williams | ヘマタイト鉄 | 64~188 | 30~40 | — |
| Bach | | 4~15 | 18~105 | 1.1~2.7 |

谷村博士⁽²⁾は履歴現象を酸素の分別定量により明らかにする目的で種々の鉄鉄の酸素を分別定量するとともにクリプトル炉で再熔解した場合の酸素量の変化について実験し、第1表に示すようにいずれの鉄鉄でも再熔解によつて酸素量は減少するが、木炭鉄では酸素の減少が著しく、耐摩耗性鑄鉄に要望されている Vandit 鉄は TiO₂, V₂O₅ の多いことを指摘している。

このほか鉄鉄のガス含有量は Bach⁽³⁾, Bardenheuer⁽⁴⁾ 的場⁽⁵⁾, 鳥取⁽⁶⁾, 高橋⁽⁷⁾ 氏らによつて分析されている。第2表にはこれらの研究結果を示す。

これらの結果からわかるように各種鉄鉄のガス含有量にはかなりの差異があり、鑄物製造に当つては十分な注意が必要と考えられる。

R. V. Riley 氏⁽⁸⁾はキューポラ熔解において鋼屑配合量

とガス含有量の関係について実験し、第3表に示すように鋼屑配合率の増加とともに窒素含有量が大きくなることを報告し、鋼屑のみを使用したときの窒素含有量は65~75p.p.m.となることを示している。

筆者は2t熱風キューボラの一熔解中に鋼屑を20~75%に変えた場合のガス含有量について調べ第4表に示すように鋼屑配合量の増加が熔湯の窒素含有量を増加させることを認めた。

かように鋼屑配合量によつて窒素含有量の異なることはミーハナイト系強靱鑄鉄における鋼屑使用量と関係があるものと推定され、インゴットケース、チルドロールなどにおいても鋼屑の使用量が寿命に関係しているようである。

Bardenheuer氏ら⁽⁴⁾はキューボラ熔解に当つて地金に錆の多い場合と少ない場合について熔湯のガス含有量の差異を調べ、第5表に示すように錆の多い地金を用いると熔湯の酸素および窒素が増加することを認め、さらに製品に不良が続出したことを報告している。このことはキューボラ装入材料には錆の少ないことが必要であることを示している。

脱酸剤、接種剤として用いられるFe-Si, Fe-Mn, Alなどの中には多量の水素が含有されており、これらの添加によつて水素による欠陥の発生が認められている。第6表はこれらのガス含有量を示し、第7表には加熱による水素含有量の減少についての小林博士⁽¹⁰⁾の研究結果を示す。

3. 熔解法によるガス含有量の変化

熔解法特に熔解炉の種類によつて鑄鉄熔湯のガス含有量に差の生ずるであろうことは容易に想像される。

Bach⁽¹¹⁾, Williams⁽¹²⁾, 木下⁽¹³⁾, 佐藤⁽¹⁴⁾, 前川⁽¹⁵⁾博士らは種々の炉で熔解した熔湯のガス含有量について調べ第8表に示す結果を報告している。すなわちWilliams氏はトロンメル炉の酸素含有量はキューボラのそれより低く、熱風キューボラと冷風キューボラとでは熱風キューボラの方がガス含有量が均一で酸素、窒素ともに低いことを示しており、佐藤博士は熱風、冷風キューボラの違いに差を認めておらず、また電気炉熔湯のガス含有量もキューボラのそれに比して大でないと述べており、木下博士は電気炉鑄鉄はキューボラ鑄鉄に比してFeOの含有量が大きく、かつ水素含有量も大で引け菓が生じやすいことを報告し、Bach氏らはキューボラから採取した試料は

第3表 キューボラ熔湯のガス含有量に及ぼす鋼屑配合量の影響

| No | 鋼屑配合率 (%) | 成分 (%) | | | | | ガス含有量 (p.p.m.) | | | |
|--------|-----------|--------|------|------|------|-------|----------------|----------------|----------------|-----|
| | | T.C | Si | Mn | P | S | O ₂ | N ₂ | H ₂ | |
| 酸性炉 | 1 | 8.33 | 2.96 | 1.57 | 0.83 | 0.16 | 0.064 | 24 | 44 | 2.0 |
| | 2 | 25 | 2.96 | 2.09 | 1.03 | 0.17 | 0.066 | 24 | 51 | 2.0 |
| | 3 | 50 | 2.88 | 1.87 | 0.79 | 0.16 | 0.060 | 27 | 53 | 2.0 |
| | 4 | 75 | 2.90 | 1.80 | 0.74 | 0.16 | 0.072 | 32 | 60 | 2.0 |
| | 5 | 83.33 | 2.82 | 1.61 | 0.68 | 0.12 | 0.080 | 31 | 64 | 2.0 |
| | 6 | 100 | 2.88 | 2.08 | 1.00 | 0.12 | 0.060 | 42 | 71 | 2.0 |
| 塩基性炉 | 1 | 25 | 3.00 | 2.12 | 1.00 | 0.10 | 0.048 | 11 | 45 | 2.0 |
| | 2 | 50 | 2.92 | 2.00 | 0.90 | 0.14 | 0.080 | 21 | 45 | 1.7 |
| | 3 | 75 | 2.90 | 1.83 | 1.04 | 0.20 | 0.050 | 11 | 47 | 1.4 |
| | 4 | 83.4 | 2.86 | 2.11 | 0.77 | 0.17 | 0.062 | 18 | 39 | 1.9 |
| | 5 | 100 | 2.90 | 3.96 | 1.23 | 0.063 | 0.076 | 17 | 74 | 3.2 |
| 塩水基性炉式 | 1 | 100 | 3.55 | 1.53 | 0.58 | 0.066 | 0.020 | 41 | 65 | 2.0 |
| | 2 | 100 | 3.59 | 0.58 | 0.47 | 0.042 | 0.012 | 50 | 70 | 2.0 |

第4表 同一熔解時の鋼屑配合量とガス含有量の関係

| 出湯 No | 鋼屑配合率 (%) | 成分 (%) | | | ガス含有量 (p.p.m.) | | |
|-------|-----------|--------|------|------|----------------|----------------|----------------|
| | | T.C | Si | Mn | O ₂ | N ₂ | H ₂ |
| 1 | 30 | 3.67 | 2.44 | 0.45 | 32 | 53 | 2.9 |
| 2 | 15 | 3.54 | 2.90 | 0.40 | 37 | 37 | 2.1 |
| 3 | 15 | 3.42 | 2.80 | 0.43 | 21 | 30 | 1.7 |
| 4 | 30 | 3.55 | 2.20 | 0.59 | 50 | 60 | 3.0 |
| 5 | 30 | 3.62 | 2.35 | 0.56 | 35 | 60 | 2.2 |
| 6 | 75 | 3.39 | 1.12 | 0.43 | 47 | 89 | 2.7 |
| 7 | 75 | 3.37 | 1.50 | 0.61 | 50 | 91 | 3.1 |
| 8 | 75 | 3.29 | 1.30 | 0.58 | 53 | 94 | 1.7 |
| 9 | 75 | 3.32 | 1.68 | 0.43 | 53 | 94 | 1.7 |
| 10 | 75 | 3.32 | 1.68 | 0.46 | 43 | 79 | 1.8 |

第5表 地金の錆の程度とガス含有量の関係

| 錆の程度 | ガス含有量 | | |
|------|----------------|----------------|----------------|
| | O ₂ | N ₂ | H ₂ |
| 少 | 43~66 | 90~100 | 2~8 |
| 多 | 140~180 | 180~180 | 0.4~5 |

第6表 種々の添加合金のガス含有量

| 研究者 | 合金 | ガス含有量 (p.p.m.) | | |
|---------|-------------|----------------|----------------|----------------|
| | | O ₂ | N ₂ | H ₂ |
| 音谷 | Fe-Si (75%) | — | — | 5.8 |
| 小林 (9) | Fe-Si (75%) | — | — | 18.0 |
| 小林 (10) | Fe-Mn (50%) | — | — | 12.7 |
| 小野 (70) | Al | — | — | 4.4 |

第7表 加熱による鉄合金中のH₂の減少

| | 加熱前 | 650°C×6時間 |
|---------------|---------------|---------------|
| | Fe-Si | 10.75 cc/100g |
| Fe-Mn (highC) | 2.33 cc/100g | 1.73 cc/100g |
| Fe-Mn (lowC) | 12.67 cc/100g | 2.29 cc/100g |

酸素、窒素ともに他の炉に比して多く、キューボラ熔湯では炭素、珪素が低い方が酸素、窒素が高くなりやすく、熱風、冷風キューボラの間には差がないが同一熔解炉でも日

第8表 熔解炉の種類とガス含有量の関係

| 研究者 | 炉別 | ガス含有量 (p.p.m.) | | |
|-------------|---------------|--------------------|----------------|----------------|
| | | O ₂ | N ₂ | H ₂ |
| Bach | 冷風キュボラ | 5~6 | 41~63 | 0.9~1.3 |
| | 水冷キュボラ | 14~26 | 55~68 | 1.1~1.8 |
| | 熱風キュボラ | 5~9 | 11~17 | 0.8~0.9 |
| | 反射炉 (二重熔解) | 8~10 | 68~68 | 1.4~2.0 |
| | 弧光炉 | 11~13 | 41~42 | 1.2~1.4 |
| Willems | トロンメル炉 | 17~30 | 60~130 | — |
| | 冷風キュボラ | 22~120 | 40~120 | — |
| 佐藤 | 熱風キュボラ | 27~54 | 40~60 | — |
| | 冷風キュボラ | 40~48 | 38~43 | 10~12 |
| | 熱風キュボラ | 41~43 | 43~45 | 8~14 |
| | 電気炉 | 27~33 | 37~38 | 8~10 |
| Bardenheuer | 微粉炭炉 | 17~36 | — | — |
| | 冷風キュボラ | 27~54 | — | — |
| | 熱風キュボラ | 22~140 | — | — |
| 木下 | 電気炉 | — | — | 2.7~3.7 |
| | キュボラ | — | — | 1.3~2.3 |
| 前川 | クリプトル炉 | (FeO) 0.03~0.05 | 20~45 | 1.5~4.0 |
| | 高周波炉 | 0.03~0.05 | 30~45 | 2.5~4.0 |
| | コシキ炉 | 0.025~0.045 | 20~40 | 1.2~4.0 |
| | キュボラ | 0.03~0.045 | 28~45 | — |
| | 電気炉 | 0.04~0.046 | 28~40 | 2.3~4.0 |
| | 酸性平炉 | 0.04~0.04 | 35~40 | ~3.0 |

第9表 熱風, 冷風キュボラ熔湯のガス含有量 (p.p.m.)

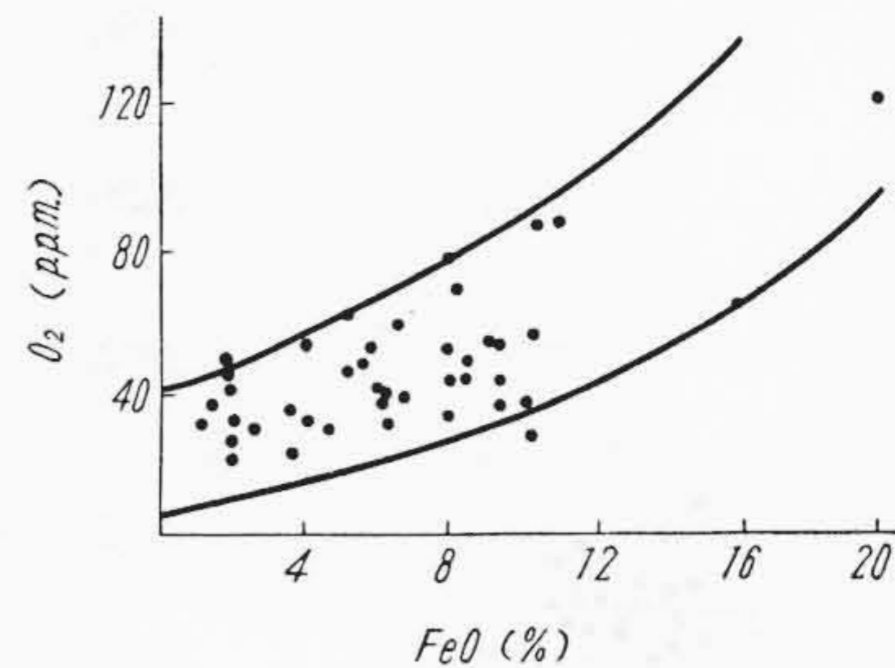
| O ₂ | | N ₂ | | H ₂ | |
|----------------|----|----------------|-----|----------------|-----|
| 冷風 | 熱風 | 冷風 | 熱風 | 冷風 | 熱風 |
| 96 | 42 | 95 | 64 | 3.5 | 2.0 |
| 74 | 42 | 101 | 48 | 2.5 | 2.5 |
| 61 | 73 | 77 | 73 | 3.0 | 3.2 |
| 92 | 75 | 74 | 83 | 3.6 | 2.8 |
| 77 | 52 | 102 | 70 | 3.8 | 2.4 |
| 94 | 46 | 70 | 105 | 3.8 | 3.0 |
| | 48 | | 84 | | 1.9 |
| | 47 | | 84 | | 2.8 |
| | | | 51 | | 4.2 |

FO₂ = 12.0 FN₂ = 3.09 FH₂ = 3.38

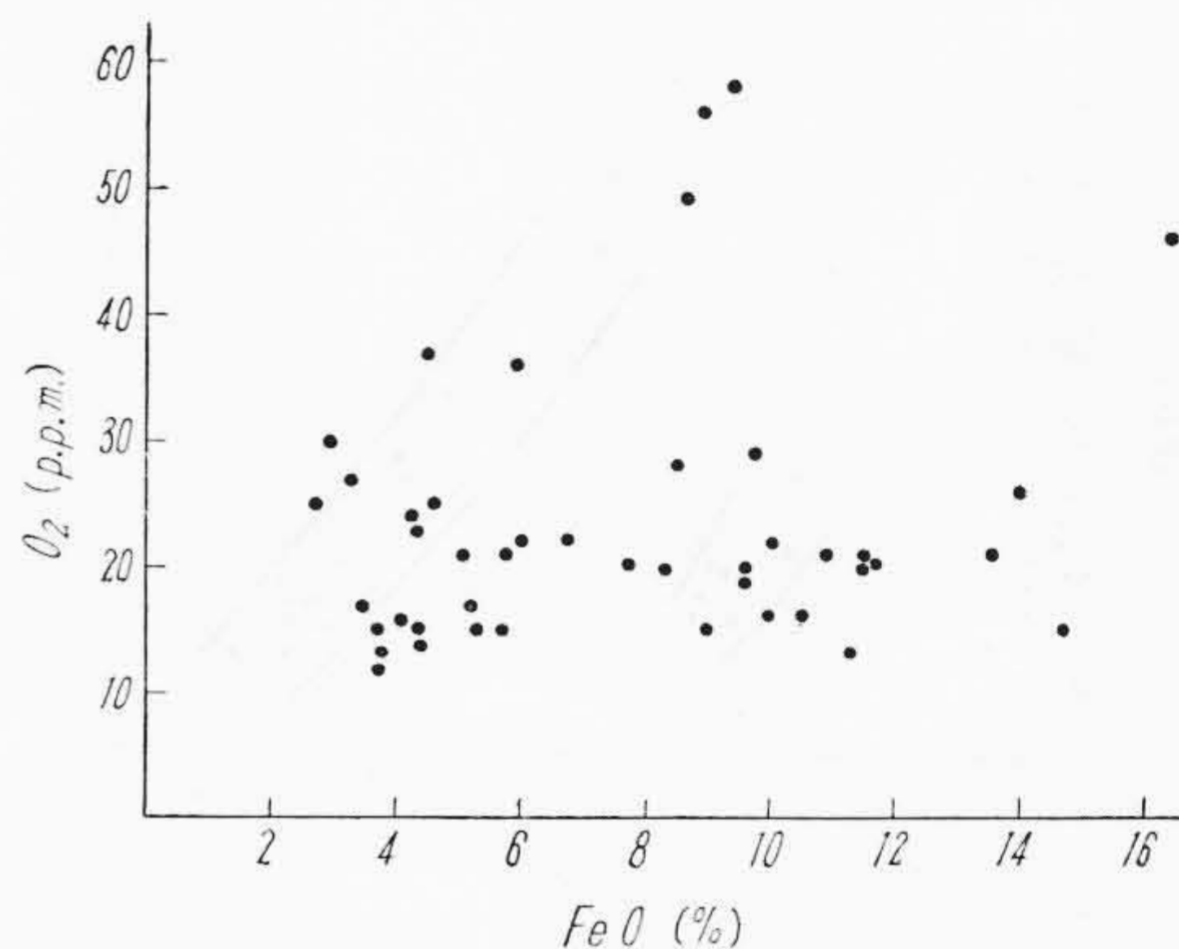
によつてガス含有量が異なり, 特に酸性冷風キュボラにおいてこの傾向が著しいことを報告している。

筆者は熱風キュボラと冷風キュボラ熔湯のガス含有量について実験した結果第9表に示す結果を得, これらの間の平均値の差の検定を行い, 熱風キュボラの熔湯の酸素含有量は冷風キュボラのそれに比して少なく, 窒素含有量には差のないことを認めた。

かように熔解炉とガス含有量の間関係は研究者によつて非常に異なつてゐる。この原因は操業法, たとえばキュボラにおけるベットコークスの高さ, コークス比, 送風量などの差によるものであると考えられ, また各炉の操業技術の差によるものと考えられるのでいずれの炉



第1図 スラグ中の (FeO) と酸素含有量との関係 (Williams)



第2図 スラグ中の (FeO) と酸素含有量との関係 (Loria)

においても操業条件に十分の注意を払うことが必要である。

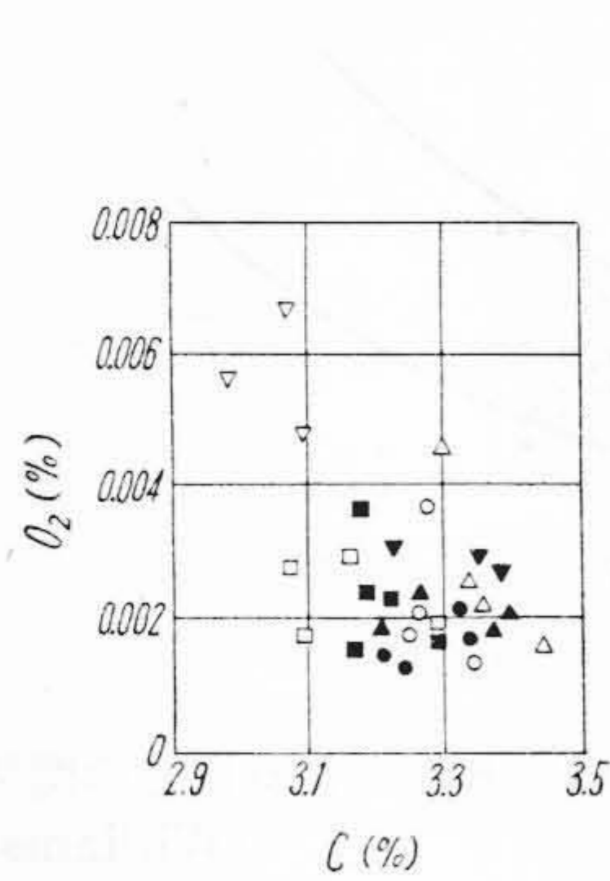
4. スラグ中の(FeO)と熔湯中の酸素との関係

スラグ中の (FeO) は分配の法則によつて熔湯の酸素含有量を支配することが知られている。Loria⁽¹⁶⁾, Williams⁽¹²⁾, 高橋⁽⁷⁾氏らはキュボラ熔湯の酸素含有量とスラグ中の (FeO) との関係について調べ, 第1,2図に示す結果を報告している。すなわち Williams および高橋氏らはスラグ中の (FeO) の増加が熔湯中の酸素量を増すことを示しているのに対し, Loria 氏らの結果はこの間に明らかな関係を認めていない。

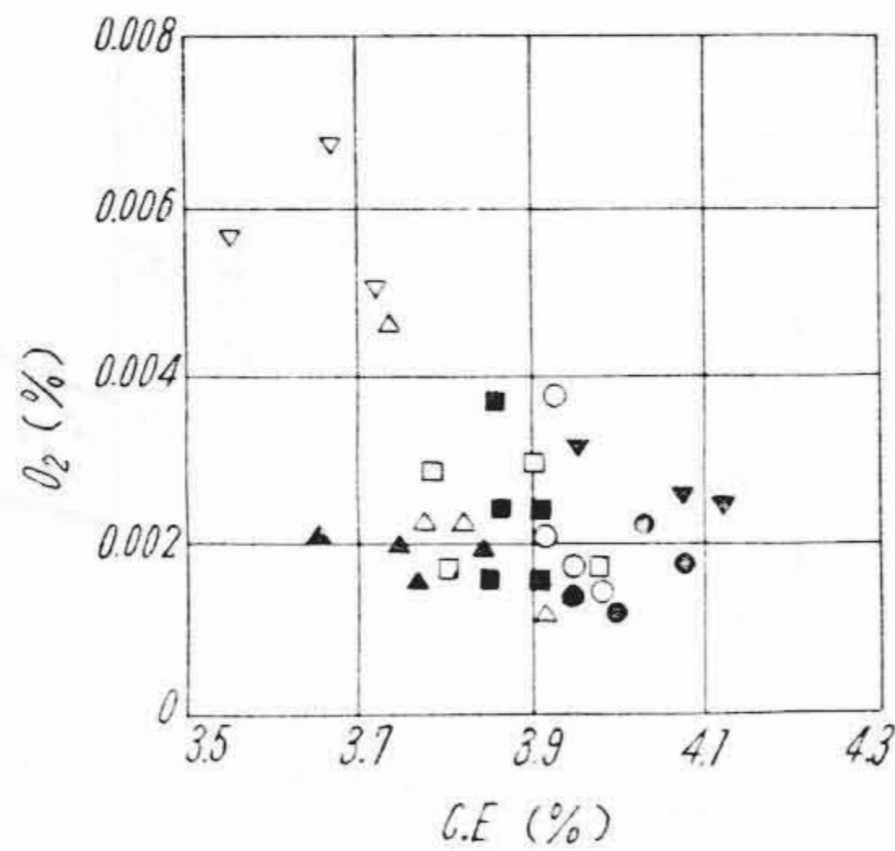
筆者の実験においても熔湯中の酸素含有量とスラグ中の (FeO) (1.5~5% FeO) の間には明らかな関係が認められなかつた。

以上の実験結果からするとキュボラにおいてはスラグ中の (FeO) 含有量が 10% 以上となると著しく熔湯中の酸素含有量をばらつかせるもののように思われる。

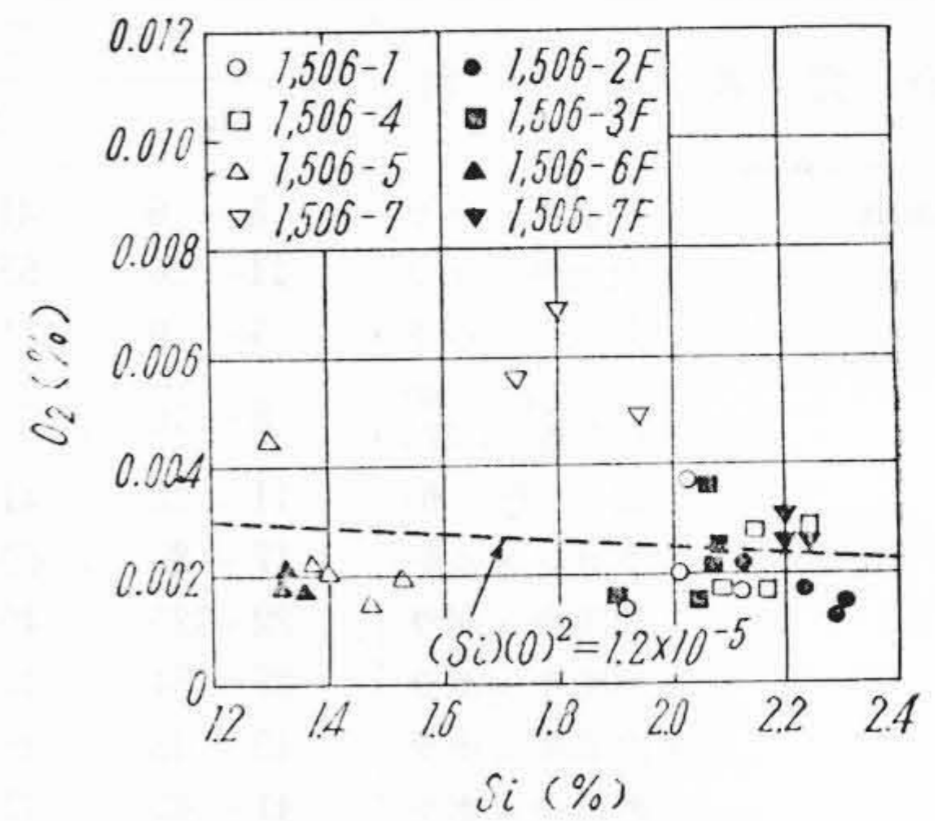
他方本間博士らは実験室熔解において特殊スラグによつて熔湯の酸素含有量を変化させているからスラグの組



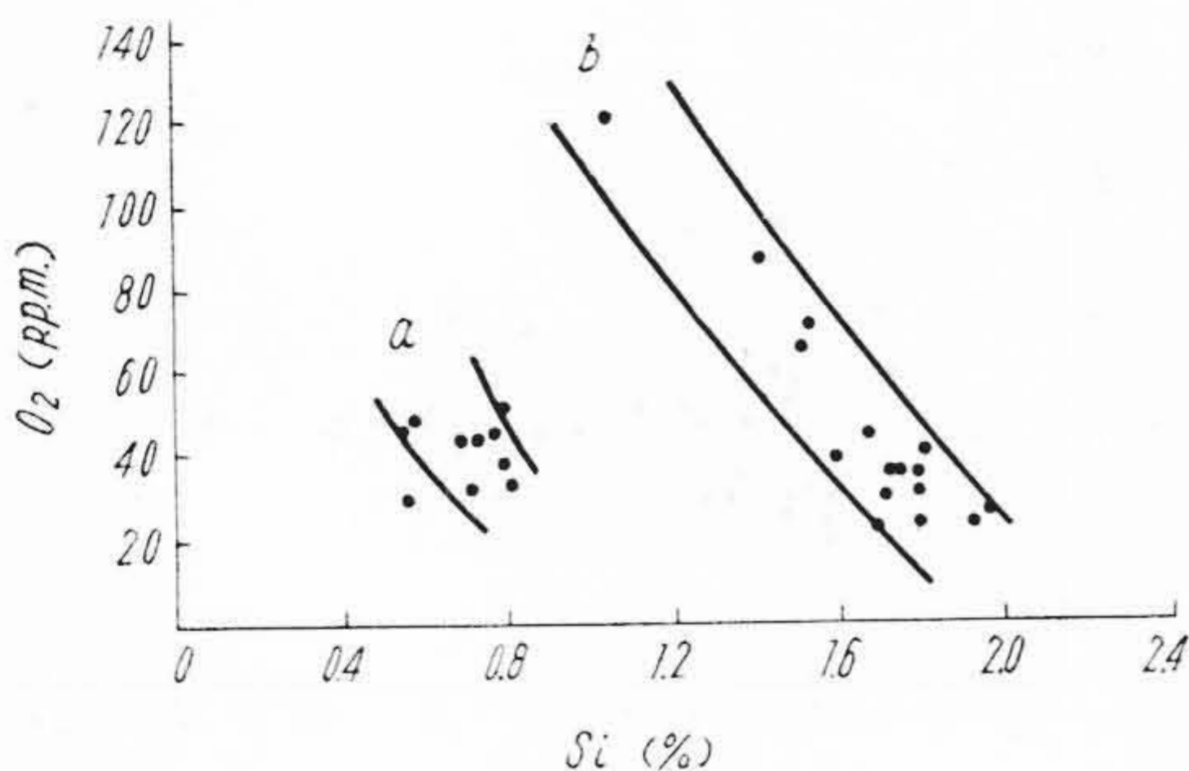
第3図 炭素含有量と酸素含有量との関係 (Loria)



第4図 炭素当量と酸素含有量との関係 (Loria)



第5図 Si含有量と酸素含有量との関係 (Loria)



第6図 Si含有量と酸素含有量との関係 (Williams)

成、接触時間によつては熔湯中の酸素含有量に影響するであろう。

5. 熔湯成分とガス含有量の関係

熔湯中の酸素含有量は存在する脱酸元素との脱酸平衡によつて決定されるものであり、炭素、珪素などの増加は熔湯の酸素含有量を減少させるものと考えられている。

しかしながらキュポラ熔湯のガス含有量と成分との関係についての Loria 氏ら⁽¹⁶⁾の研究によれば第3~5図に示すように熔湯の炭素および珪素ともに酸素含有量に関係がないことを報告しており、筆者も同様の実験を行い成分とガス含有量の間に関係のないことを認めている。大塚氏⁽¹⁷⁾は高珪素鋳鉄 (5, 10, 15% Si) の凝固時の放出ガス量を測定し、高珪素鋳鉄においても水素放出量は変わらないことを示している。

他方 Williams 氏ら⁽¹²⁾は可鍛鋳鉄、鼠鋳鉄用熔湯の成分と酸素含有量の間には関係がなく、ただ材料の配合が同一である場合の Si 量と酸素含有量の間には第6図に示す関係があることを示し、送風量の過剰が珪素を酸化し、かつ熔湯の

第10表 2t キュポラ寸法

| | |
|----------------|----------|
| 羽口面径 φ(mm) | 700 |
| 有効高さ (mm) | 3,460 |
| 羽口数 | 6個1段 |
| 羽口寸法 (mm) | 矩形 87×50 |
| 羽口角度 | 10度 |
| 羽口比 | 14.8 |
| 送風管径 φ(mm) | 250 |
| 送風温度 (°C) | 250~330 |
| ベットコークス高さ (mm) | |

酸化も大となると述べている。

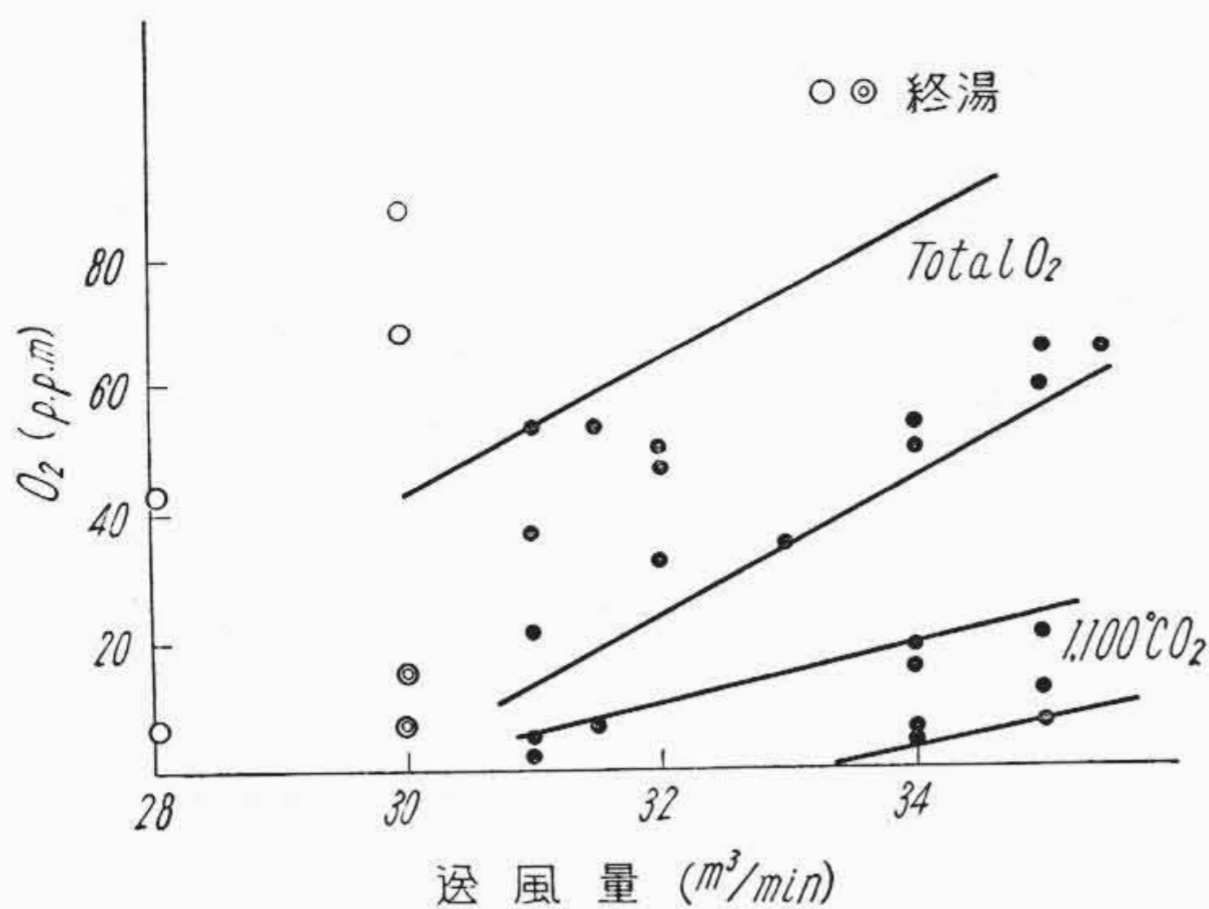
かように鋳鉄の成分と酸素含有量の間には明らかな関係を見出しにくいのが同一材料配合の場合においては成分によつて酸素含有量を推定することが可能であろう。

窒素、水素含有量と成分との関係についてはほとんど調べられていない。

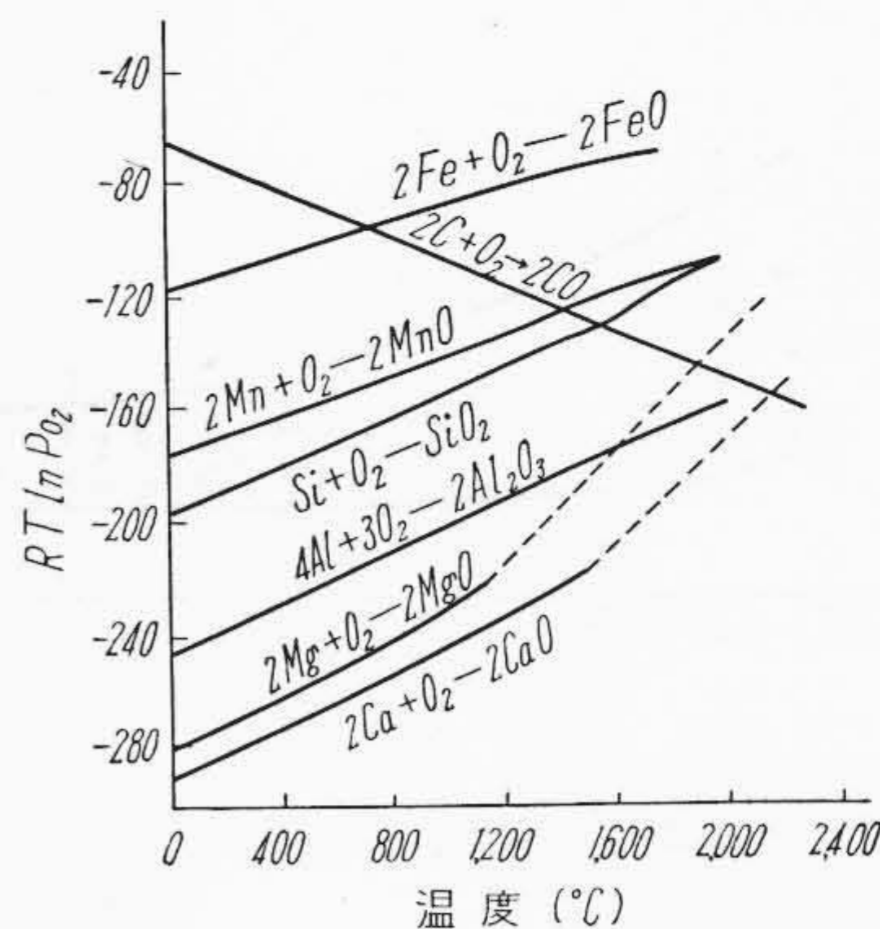
6. キュポラの操業条件とガス含有量の関係

鋳鉄の熔解において最も広く利用されているキュポラにおいては送風量の過剰が熔湯の酸化をもたらすことは多くの人々が指摘しており、ベットコークスの高さ、コークス比などもガス含有量に影響するといわれているが定量的証明はきわめて少ない。

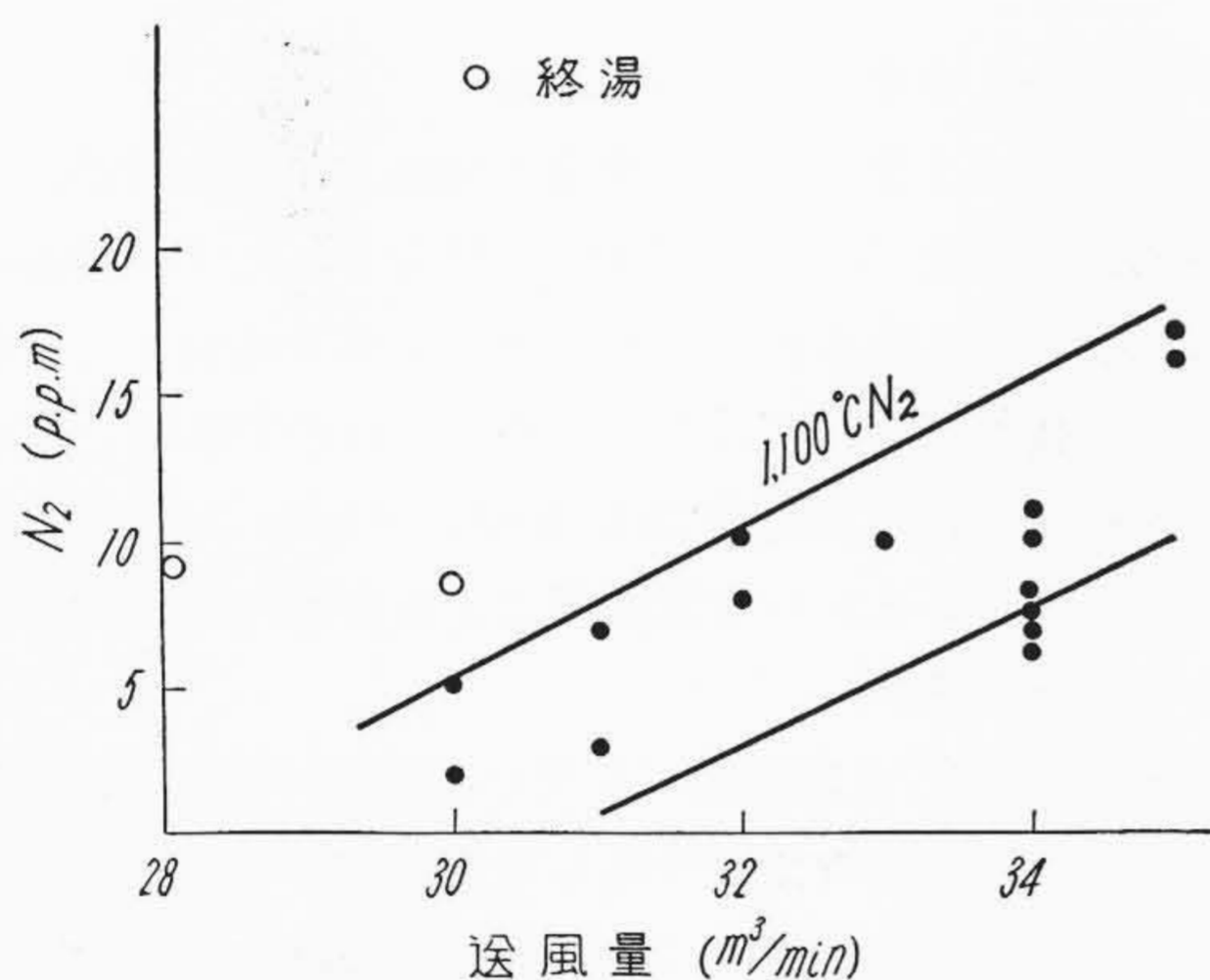
筆者は第10表に示す寸法の 2t キュポラにおいて送風量を 28~35 m³/min に変えた場合のガス含有量を分別真空熔融法によつて分析し、全酸素量と 1,100°C で抽出される酸素 (FeO) と送風量との間には第7図に示す関係があり、1,100~1,350°C の間の温度で抽出される酸素 (SiO₂+MnO) および 1,350~1,600°C の間の温度で抽出される酸素 (Al₂O₃+珪酸アルミナ) と送風量の間には関係がないことを認めている。このことは送風量の増加が熔湯の酸素含有量を増加させることを示すとともに、Si, Al, Mn などの酸化はこれらの存在量によつて異なることを示すものと考えられる。



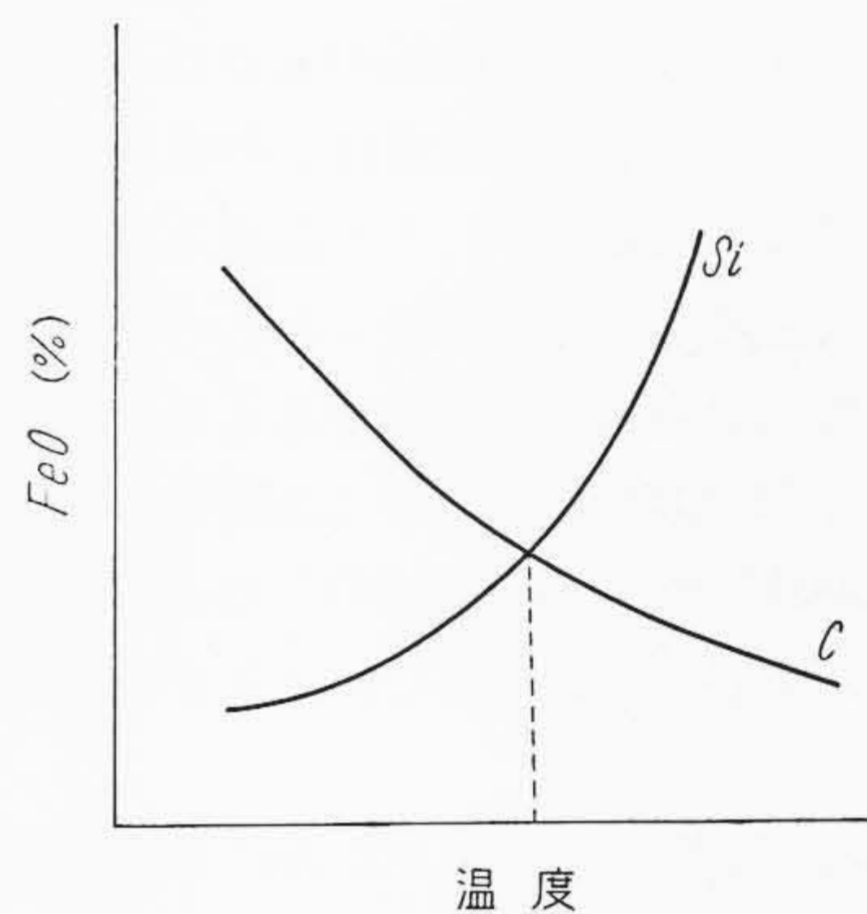
第7図 送風量と酸素含有量との関係 (小野)



第9図 各種元素の脱酸恒数



第8図 送風量と窒素含有量との関係 (小野)



第10図 C, Si 一定の場合の温度と [FeO] 含有量との関係

第11表 操業条件とガス含有量の関係

| 条 件 | ガス含有量 (p.p.m.) | | |
|-----------|----------------|----------------|----------------|
| | O ₂ | N ₂ | H ₂ |
| 良 好 | 13~37 | 70~120 | 1.1~3.8 |
| 出湯温度低く酸性化 | 15~36 | 60~90 | 1.5~4.6 |
| 酸化 烈 | 15~46 | 70~130 | 1.8~3.7 |
| ベット低く送風多 | 25~68 | 40~100 | 2.0~5.7 |

また窒素含有量と送風量の関係について調べた結果全窒素, 1,100~1,350°C および 1,350~1,600°C で抽出される窒素量と送風量との間には関係がなく, 1,100°C で抽出される窒素のみが第8図に示すように送風量に比例して増加することがわかった。

これらの結果から送風量の増加は全酸素, FeO および熔解窒素含有量を増加させることがわかった。

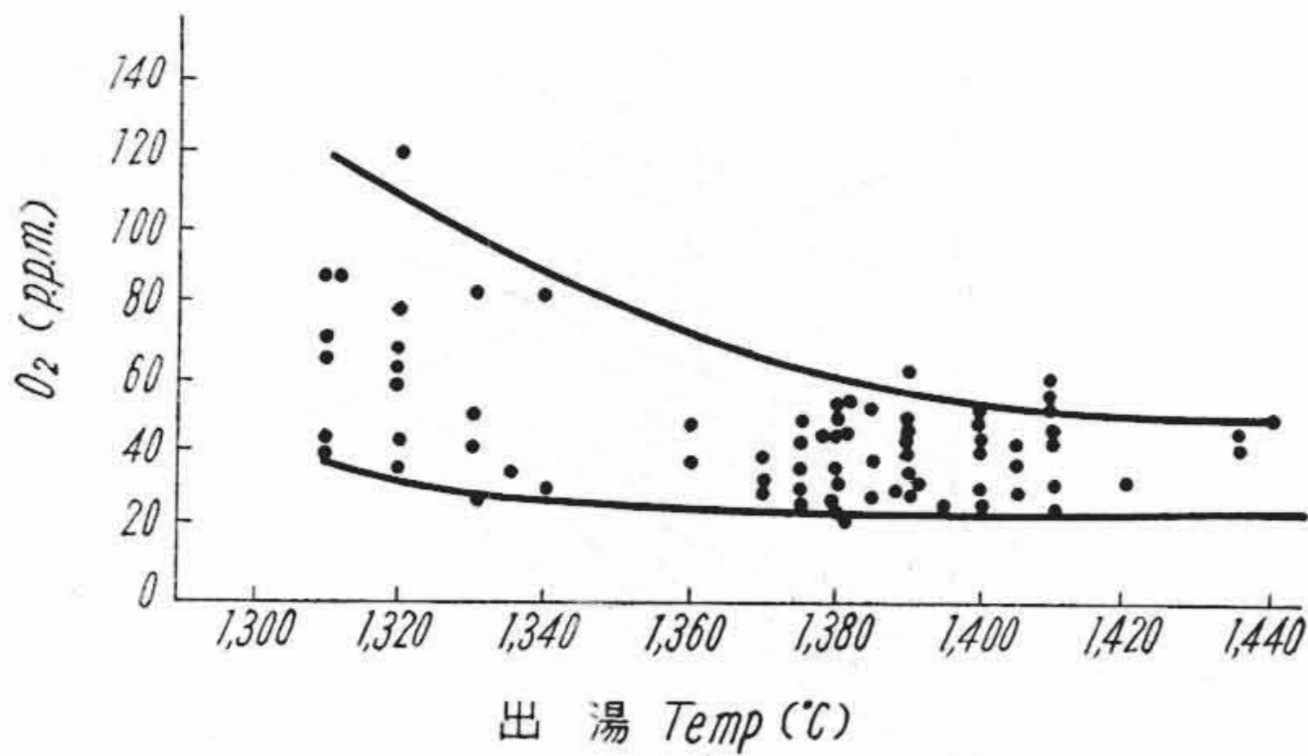
キューポラ熔解において終湯は酸化するといわれている。筆者の実験においては, 第7, 8図に示したように終湯の酸素, 窒素はともに異常値を示しており, 操業末期には送風量を大幅に減ずることが必要なことを示している。

Loria⁽¹⁶⁾氏らはベットコークスの高い場合と低い場合の熔湯のガス含有量を分析し, 第11表に示す結果を得ており, ベットコークスの低下が酸素, 窒素の増加をもたらすことを示している。

7. 熔解温度とガス含有量の関係

ミーハナイト鑄鉄の普及とともに高温熔解とガス含有量との関係が多くの人々によつて注目されている。本間⁽¹⁸⁾, 佐藤⁽¹⁹⁾両博士は C, Si の脱酸平衡を基にして理論的考察を行い, Williams⁽¹²⁾, 佐藤⁽¹⁹⁾, 飯高⁽²⁰⁾博士らは実験的な研究を行つている。

熔湯中における各種元素の脱酸について Richardson氏は第9図に示す平衡恒数を報告している。すなわちCは温度の上昇とともに脱酸力が増し, そのほかの元素はいずれも温度の上昇とともに脱酸力が低下する。これらの数値を鑄鉄熔湯に適用するためには各元素の活量を用いなければならないが, 実際の鑄鉄に適用しうるまでには研究されていない。しかしこれらの脱酸平衡から定性的な推定は可能である。



第11図 キュボラ出湯温度と酸素含有量の関係 (Williams)

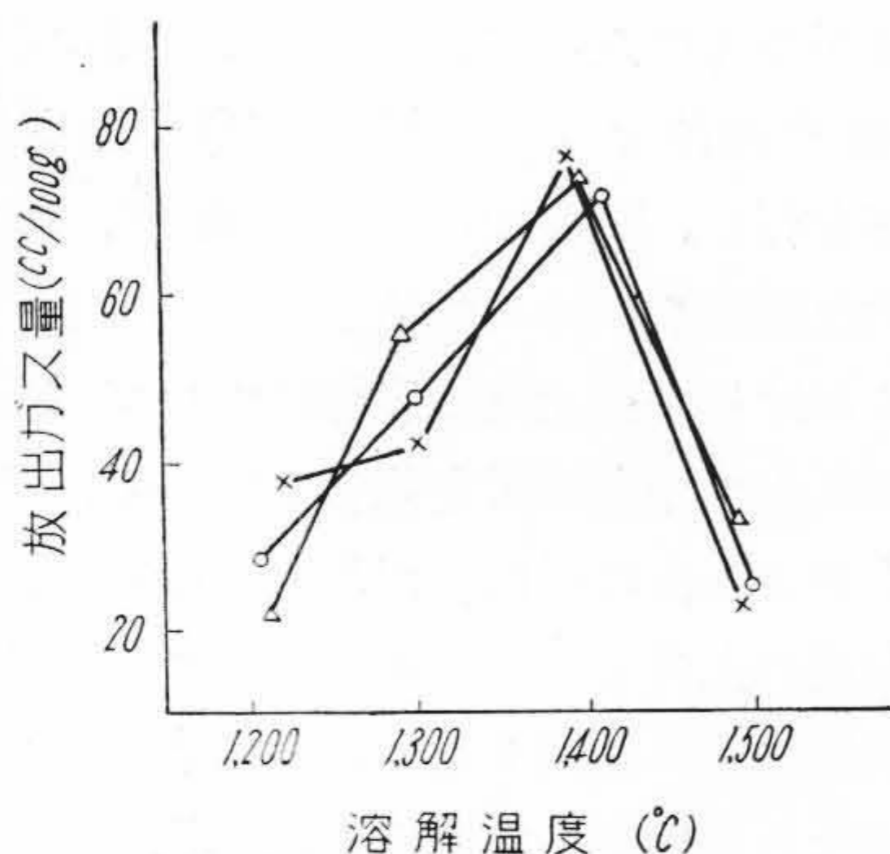
次に鑄鉄の主成分である C と Si の脱酸曲線を示すと第10図に示すようになり、これらの曲線の位置は研究者によつて多少異なるが両曲線の交点は 1,450~1,500°C 付近にあり、熔湯の酸素含有量はこの温度以下では Si の脱酸曲線によつて定まり、この温度以上では C の脱酸曲線によつて定まる。この結果これらの曲線の交点において熔湯の酸素含有量が最大となるものと推定される。

Heine 氏⁽²¹⁾は 1,300°C および 1,550°C の熔湯に空気を吹込み、1,300°C では Si, 1,550°C では C のみ減少することを確かめ、上記の理論の正しいことを実験的に示している。

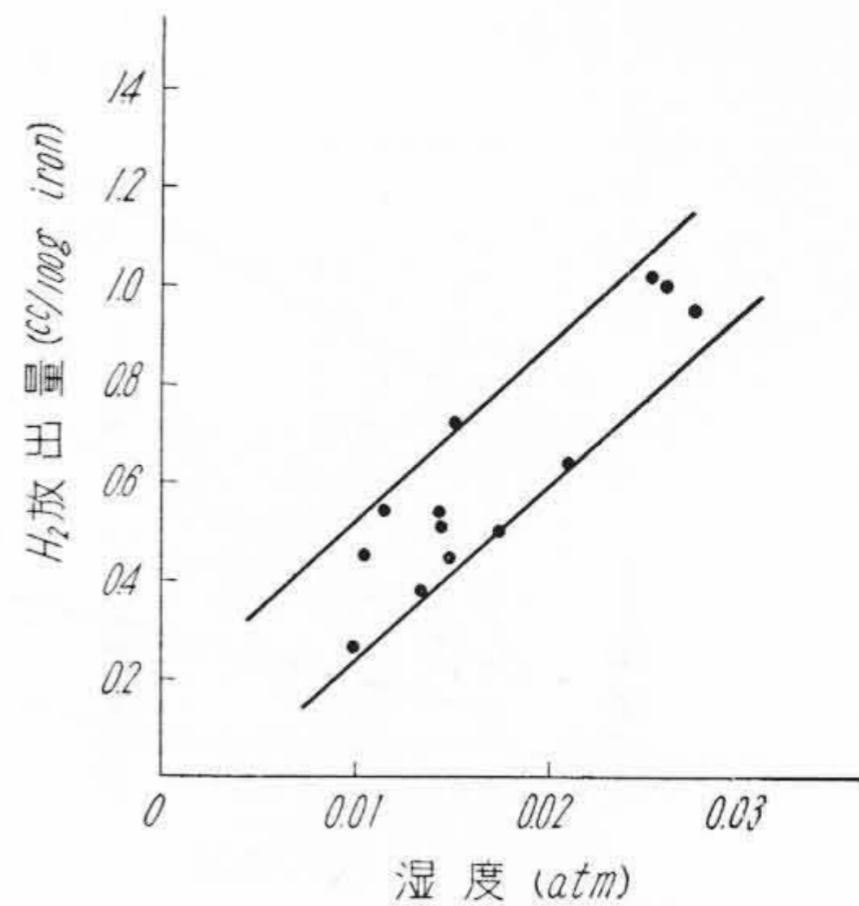
Williams 氏ら⁽¹²⁾はキュボラにおける出湯温度と熔湯の酸素含有量との関係について調べ第11図に示す結果を報告している。この図からキュボラ熔湯の酸素含有量と出湯温度の間には完全な相関関係が認められないが出湯温度が低い場合にはばらつきが大きく、かつ酸素含有

第12表 熔解温度とガス含有量との関係

| ガス含有量 (p.p.m.) | 1,330~1,370 (°C) | 1,420~1,460 (°C) | 1,500~1,560 (°C) |
|----------------|------------------|------------------|------------------|
| O ₂ | 20~24 | 23~28 | 18~26 |
| N ₂ | 32~37 | 40~41 | 20~25 |
| H ₂ | 0.7~0.8 | 0.4~0.8 | 0.1~0.2 |



第12図 熔解温度と凝固時の放出ガス量との関係 (飯高)



第13図 送風中の水蒸気圧と水素放出量との関係 (檜垣)

量が大きくなりやすいことがわかる。

この結果はさきに述べた理論的關係とは異なるが、この原因は低温度で生じた SiO₂ が除去されにくく熔湯中に懸濁しているためか、あるいはキュボラにおいては前記脱酸平衡が成立していないかのいずれかである。しかし筆者の行つた分別定量では SiO₂, Al₂O₃ などが多量に認められることから定量温度による影響の方が大きいように思われる。

佐藤博士ら⁽¹⁹⁾は高周波炉を用いて種々の温度で熔解した試料のガス含有量を分析して第12表に結果を報告しており、酸素含有量は 1,450°C 付近で最大値を示すといっている。

飯高⁽²⁰⁾、大塚⁽¹⁷⁾博士らは凝固時の放出ガス量と熔解温度の關係について調べており、このうち飯高博士らはキュボラ熔湯をクリプトル炉で加熱し、熔解(=鑄込み)温度と放出ガス量との關係について第12図に示す結果を報告している。すなわち、放出ガス量は 1,400°C 付近までは熔解温度の上昇とともに増加し、1,400°C 以上の温度では熔解温度の上昇によつて放出ガス量が急に減ずることを示している。

これらの結果から、高周波炉、クリプトル炉では理論的脱酸平衡が実証されるにかかわらず、キュボラにおいてはこの關係が成立しないことが考えられる。これはキュボラのように高温での保持時間が比較的短い炉では平衡に達しにくく、クリプトル炉や高周波炉のように加熱時間の長い炉や、攪拌作用のある炉では平衡に達しやすいことを示すものであらう。

8. キュボラにおける送風湿度の影響

キュボラにおいては炉の機構上大氣の湿度がそのまま炉内に送り込まれる。大氣中の湿度は冬季は低く、夏季は高い。この大氣中の水分は炉内において熱を吸収し、かつ熔湯に接してその水素含有量を増加させることが推

第13表 金型と砂型に鑄造した試料の水素含有量 (p.p.m.)

| 試 # | 金 型 | 生砂型 試料長さ | | |
|-----|-----|----------|----------|----------|
| | | 50 (mm) | 100 (mm) | 150 (mm) |
| 1 | 1.5 | 2.7 | 3.9 | 2.9 |
| 2 | 2.3 | 3.0 | 3.3 | 3.7 |

第14表 Fe-Si, Al 添加による水素含有量の変化

| 試 # | H ₂ (p.p.m.) | | |
|-----|-------------------------|------------|----------|
| | as Tap | Fe-Si 0.3% | Al 0.05% |
| 11 | 2.4 | 3.6 | 4.0 |
| 12 | 3.5 | 3.8 | 4.1 |
| 13 | 3.1 | 3.4 | 5.9 |

定される。

松垣氏ら⁽²²⁾は送風湿度と凝固時の放出ガス量の関係調べ、第13図に示すように送風湿度の増加により、凝固時の水素放出量が増すことを実証している。

加山博士ら⁽²³⁾はタンマン炉に装入した地金に水蒸気を吹き込み、水蒸気の吹き込みによつて熔湯中の酸化物特に SiO₂ が増すことを示している。

9. モールドリアクションによるガス含有量の変化

熔湯が鑄型内に鑄込まれた場合、熔湯中の金属元素が鑄型内の水分に触れて次の反応を起し、熔湯の酸素含有量が増すとともにここで生じた水素は Sievert's の法則にしたがつて熔湯中に溶解するものと考えられる。



筆者は生砂型に鑄込んだ試料の水素含有量の増加について実験し、第13表に示すように生砂型に鑄込んだ試料の水素含有量は金型に鑄込んで急冷した試料のそれより大であり、かつ、試料の長さ、すなわち熔湯が鑄型内を流れる距離が長いほど水素含有量が大となり、モールドリアクションの起ることを示している。

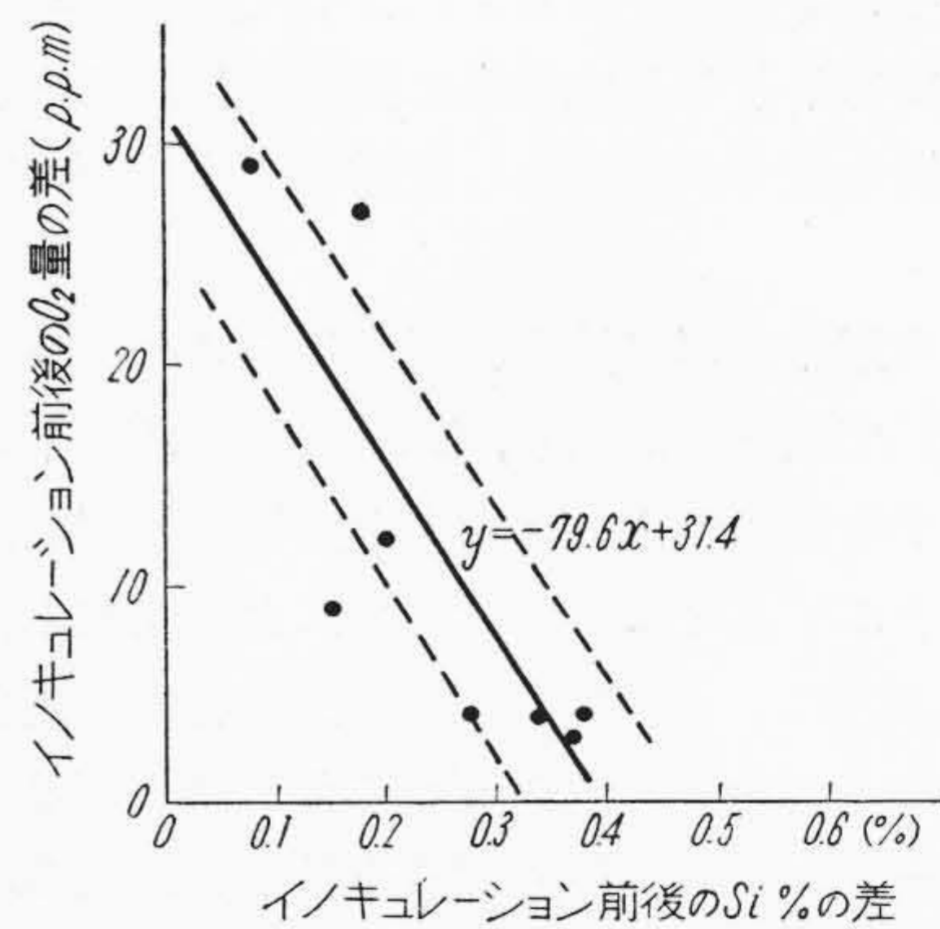
また、モールドリアクションは熔湯の酸素含有量が少

ないほど大であるから、熔湯中に溶解する水素の量は熔湯の酸素含有量に反比例することが推定されるので筆者は同一熔湯に Fe-Si, Al などの脱酸剤を添加し、この熔湯の酸素含有量を減じて生砂型に鑄造し、これらの試料の水素含有量を分析した結果第14表に示すように脱酸剤の添加によつて水素含有量が増加することを認めた。

10. 熔湯の酸化機構

キュポラ熔湯の酸化機構についてはわずかに加山⁽²⁴⁾博士が実験しているにすぎない。加山博士は種々の温度の地金および熔湯に空気を吹き付け、その後所定の温度に加熱して分銅型試験片を鑄造し、これに現われる欠陥を調べるとともに SiO₂ の含有量を調べ、熔湯の酸化は地金の加熱時の Si の選択的酸化によつて起るもので、熔湯が酸素と接しても酸化されないといっている。

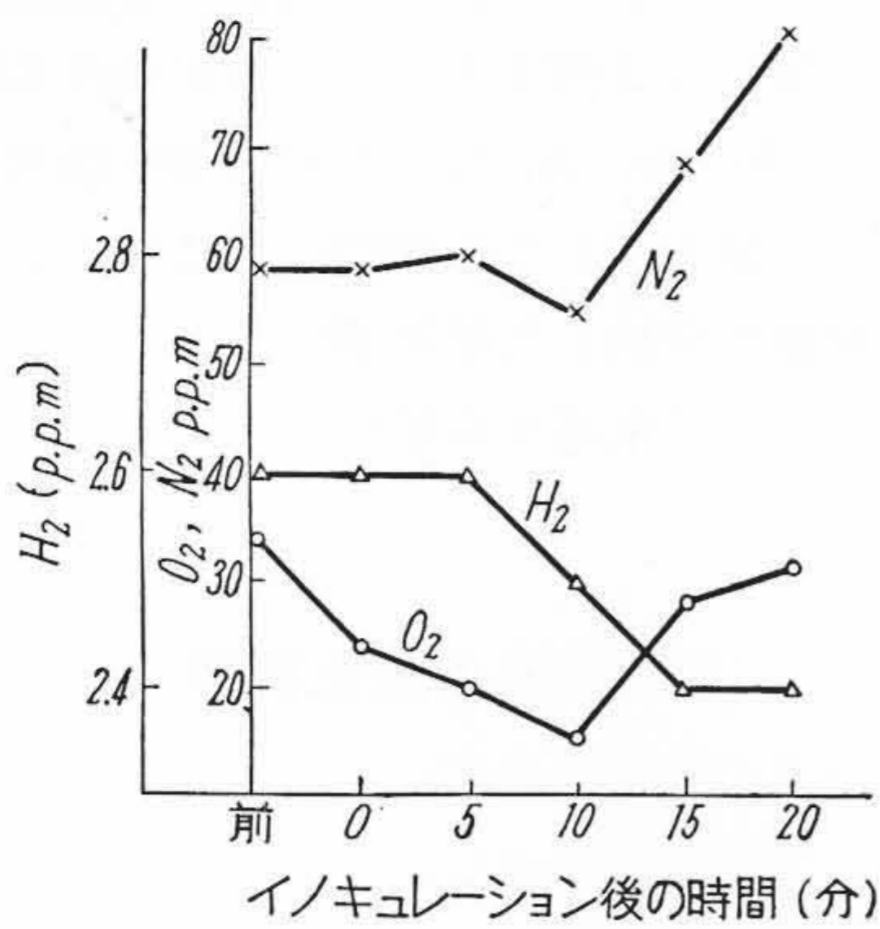
この結果は多くの問題の解決に役だつと考えられるがこの実験の最高加熱温度は 1,350°C であるのでキュポラの溶解温度に比して低く、この温度では SiO₂ が炭素によつて還元されないが、1,500°C 以上では SiO₂ の炭素による還元が起ることを考えると上記実験の結果を全面



第14図 イノキュレーションによる Si の増加量と酸素含有量減少との関係 (小野)

第15表 イノキュレーション前後のガス含有量および成分の変化

| 熔 # | 成 分 (%) | | | | | | ガ ス 含 有 量 (p.p.m.) | | | | | |
|-----|---------|------|------|------|------|------|--------------------|----|----------------|----|----------------|-----|
| | T.C | | Si | | Mn | | O ₂ | | N ₂ | | H ₂ | |
| | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| 201 | 3.21 | 3.18 | 1.86 | 2.06 | 0.59 | 0.62 | 49 | 37 | 45 | 43 | 3.5 | 2.7 |
| 329 | 3.42 | 3.36 | 1.30 | 1.63 | 0.74 | 0.60 | 31 | 27 | 39 | 40 | 2.4 | 2.7 |
| 331 | 3.32 | 3.27 | 1.77 | 2.11 | 0.61 | 0.64 | 37 | 34 | 38 | 38 | 2.4 | 2.3 |
| 405 | 3.23 | 3.23 | 1.45 | 1.53 | 0.88 | 0.78 | 57 | 28 | 49 | 49 | 2.6 | 2.6 |
| 413 | 3.21 | 3.00 | 1.50 | 1.68 | 0.53 | 0.57 | 61 | 34 | 45 | 45 | 3.5 | 3.5 |
| 416 | 3.07 | 3.11 | 1.77 | 1.92 | 0.67 | 0.70 | 41 | 32 | 51 | 52 | 3.8 | 5.3 |
| 418 | 3.44 | 3.41 | 1.77 | 2.05 | 0.57 | 0.55 | 26 | 22 | 37 | 36 | 5.0 | 4.5 |
| 419 | 3.43 | 3.37 | 1.30 | 1.68 | 0.93 | 0.83 | 25 | 21 | 41 | 41 | 3.5 | 3.7 |



第 15 図 イノキュレーション後の時間によるガス含有量の変化

的にキュポラにあてはめることはできない。

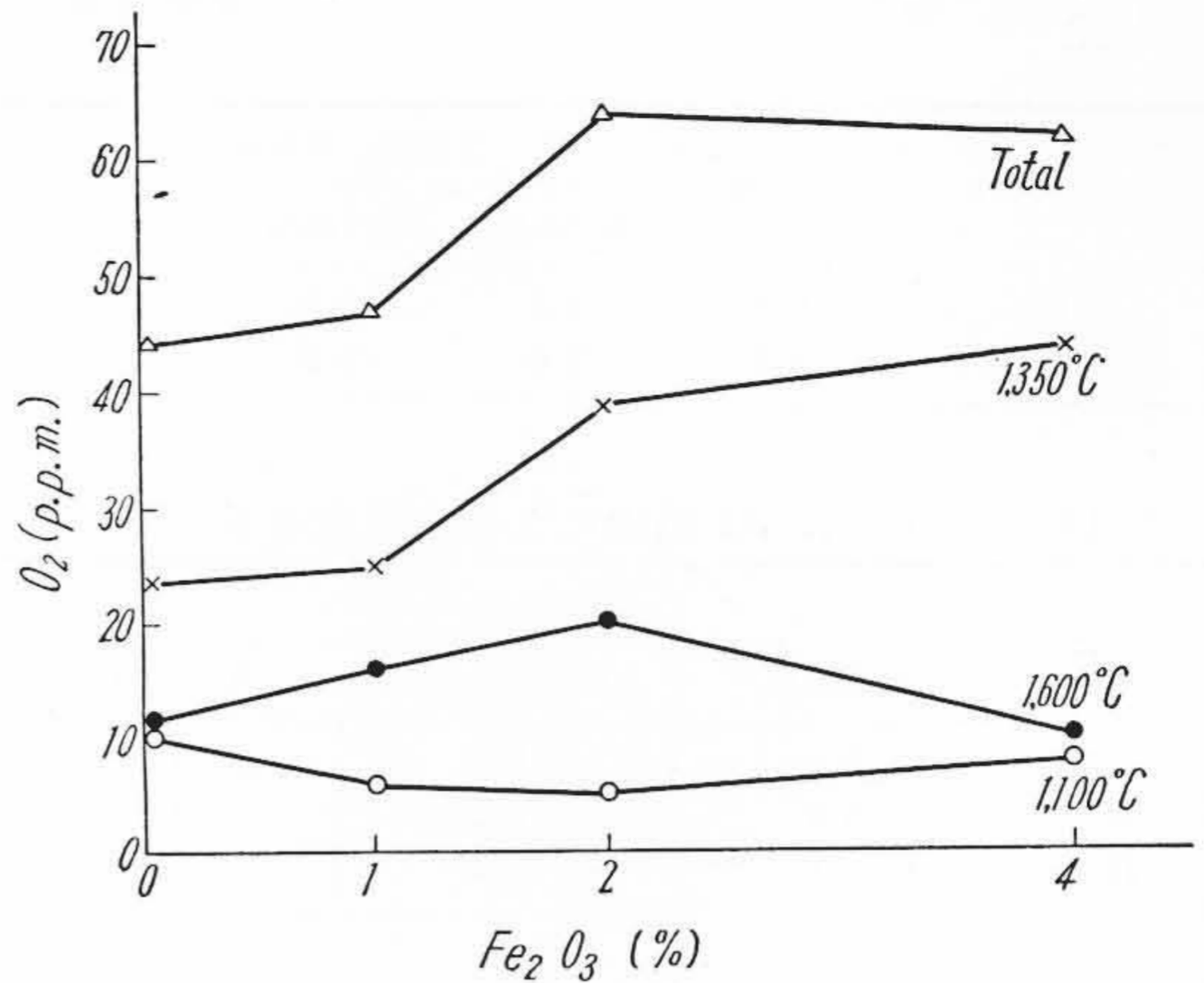
11. イノキュレーションによるガス含有量の変化

ミーハナイト鑄鉄のような強靱で肉厚内外の組織の均一な鑄鉄の製造に当つてはカルシウムシリサイド (Ca, Si) または Fe-Si によるイノキュレーションが行われる。ここで用いられるイノキュラントはいずれも脱酸剤であり、イノキュレーションによつて熔湯の酸素含有量が減ずるであろうことは容易に推定され、イノキュレーション機構を脱ガスの面から説明しようとする人もある。

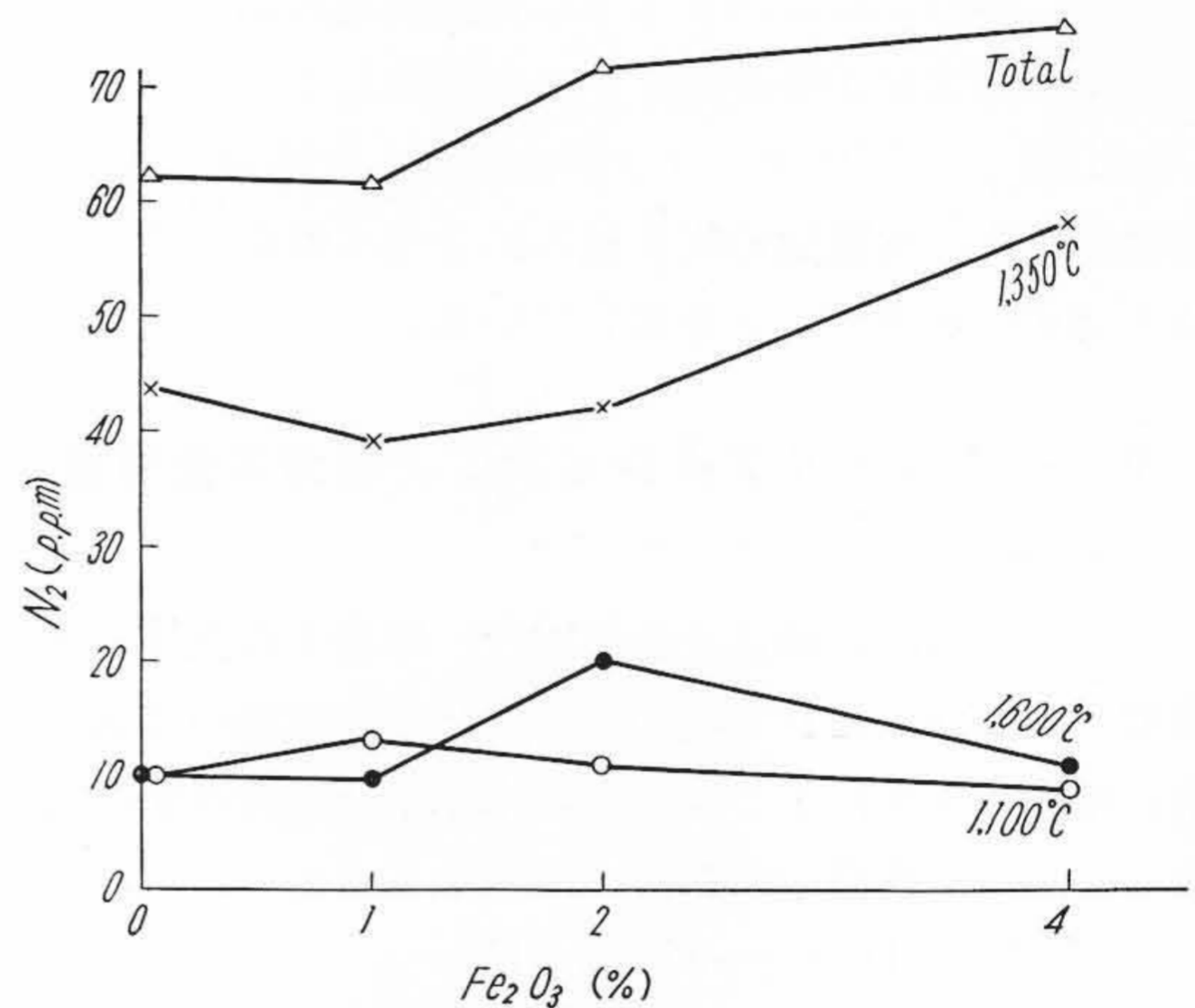
筆者は実用キュポラ熔湯に対するイノキュレーション効果について調べるに当り、Ca, Si を 0.4% イノキュレーションする前後のガス含有量を分析した結果第 15 表に示すようにイノキュレーションによつて酸素含有量が明らかに減少し、窒素および水素含有量は変化していない。またイノキュレーションによる Si 量の増加とイノキュレーションによる酸素減少量の間には第 14 図に示す相関関係があり、脱酸作用の起ることが明らかである。他方るつぼ炉によつてイノキュレーション後の時間とガス含有量の間関係を調べた結果は第 15 図に示すように酸素含有量はイノキュレーション後 10 分までは減少し、その後は増加して 20 分後にはイノキュレーション前の値にほぼ等しくなる。窒素含有量はイノキュレーションによつて変化せず、酸素の増加とともに増加し、水素含有量はイノキュレーションによつて変化しないが

第 16 表 水蒸気吹込みによる水素含有量の増加 (p.p.m.)

| 熔 # | as Tap | 水蒸気吹込 |
|-----|--------|-------|
| 1 | 2.4 | 3.3 |
| 2 | 3.5 | 3.1 |
| 3 | 3.1 | 4.6 |



第 16 図 Fe₂O₃ 添加量と酸素含有量の関係 (小野)



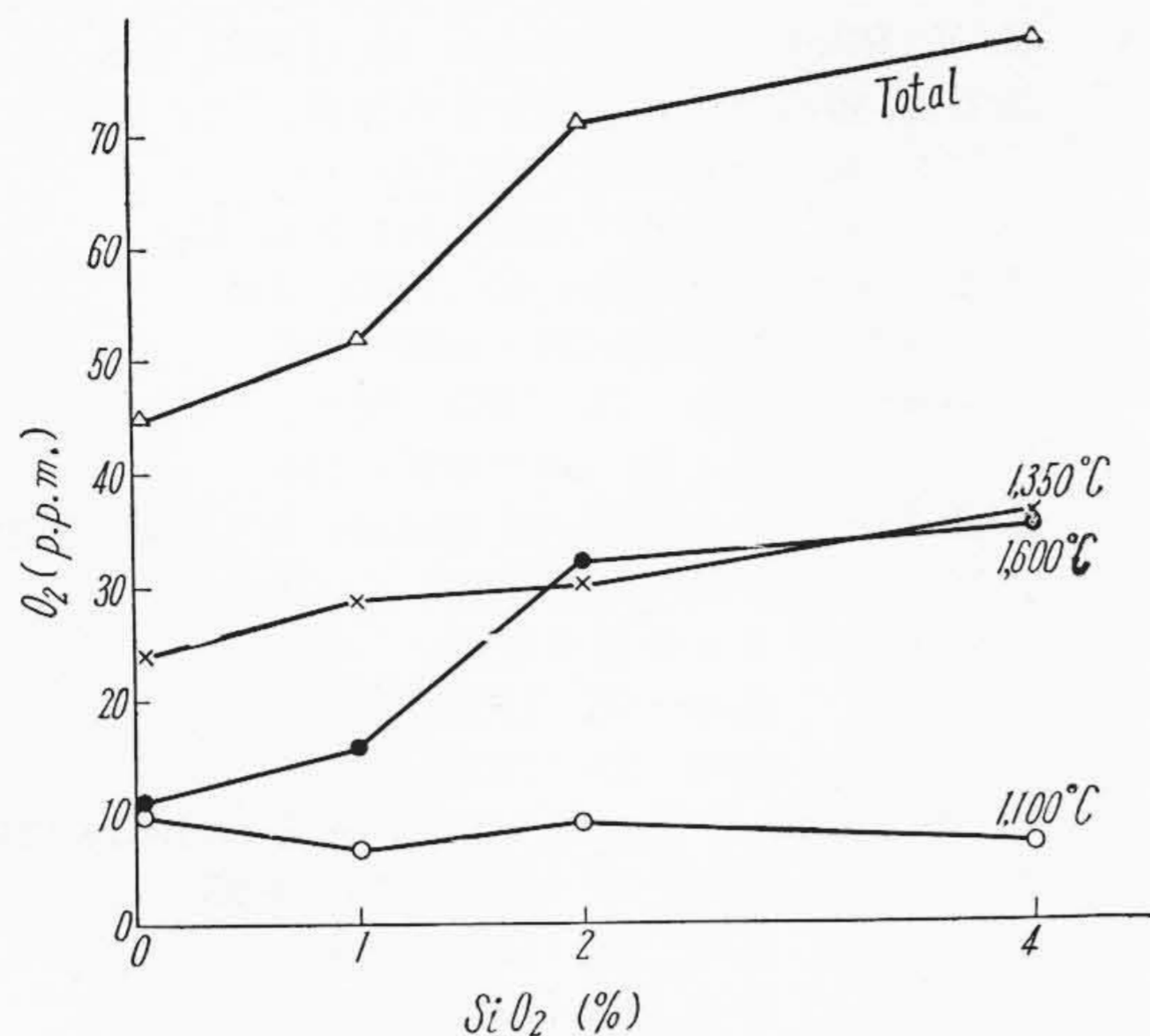
第 17 図 Fe₂O₃ 添加量と窒素含有量との関係 (小野)

10 分以後は逆に減少する。すなわちイノキュレーションによつて生じた脱酸生成物が時間の増加とともに除去され、これが除かれた後は大気中のガスを吸収するため酸素および窒素が増すものと考えられ、イノキュレーション効果の消失とこれらのガス含有量の変化がイノキュレーション効果とその消失に関係があることがわかる。

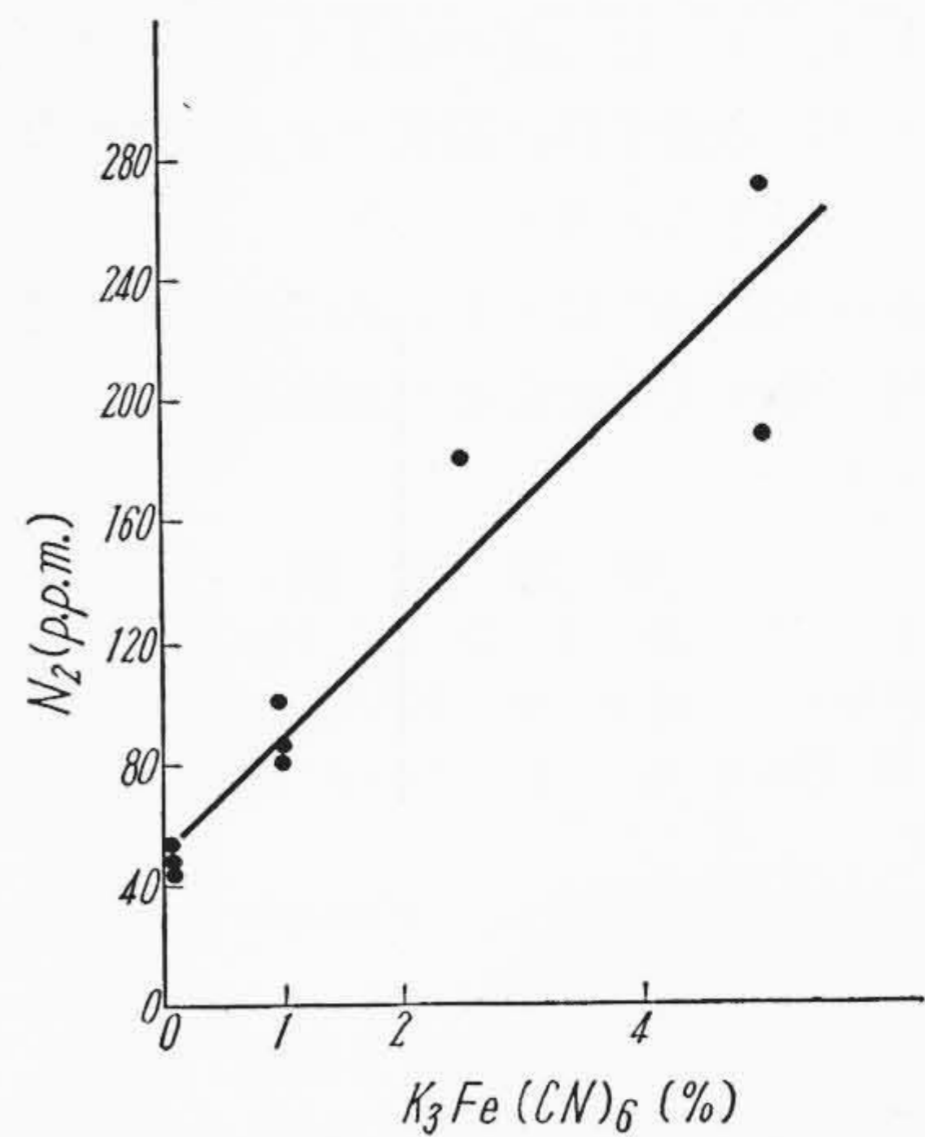
12. 炉の耐火物、トリベ裏張りなどからの水素吸収

熔解炉の裏張り、トリベの裏張りなどは相当量の水分を含有しており、これらの乾燥が不十分な場合には熔湯が沸騰することが認められる。これは裏張り中の水分によつて起るもので、この水蒸気が熔湯と接して、熔湯の水素含有量を増加させると考えられる。

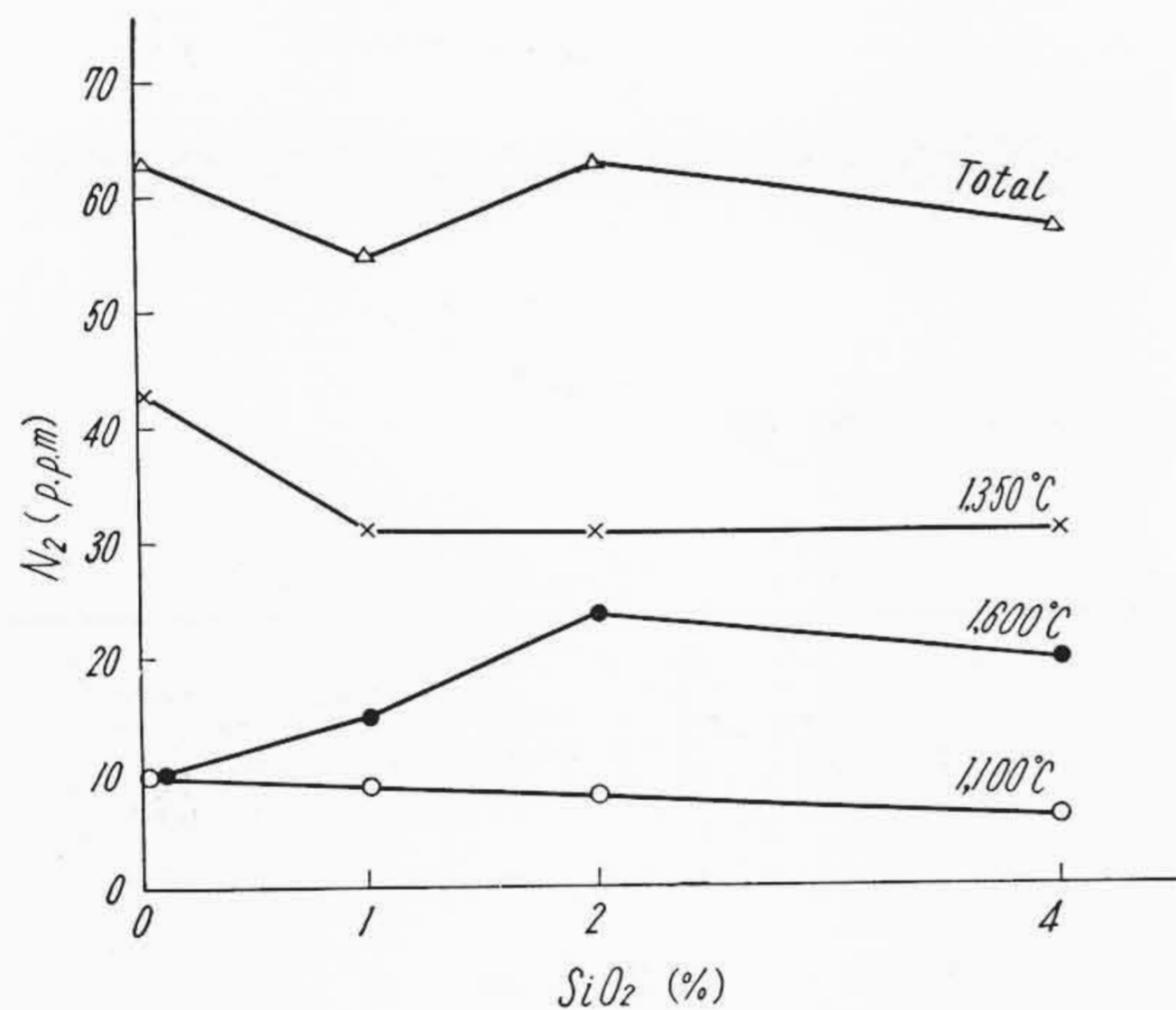
音谷⁽⁹⁾、大塚⁽¹⁷⁾、池田⁽²⁵⁾の各氏はそれぞれ熔湯中に水蒸気を吹込む実験を行つており、音谷博士は 1,500°C



第18図 SiO₂ 添加量と酸素含有量との関係 (小野)



第20図 K₃Fe(CN)₆ 添加量と窒素含有量との関係 (小野)



第19図 SiO₂ 添加量と窒素含有量との関係 (小野)

以上のトリベ中の熔湯に水蒸気を吹込み試験片に欠陥の発生を認めているが、大塚氏はクリプトル炉の熔湯に水蒸気を吹き込んだが水素含有量の増加はなかつたことを報告している。筆者らはトリベ中の熔湯に水蒸気を吹込み、水素含有量を分析して第16表に示すように明らかに水素含有量の増加することを認めている。

これらの結果から水蒸気気泡からの水素の吸収は熔湯と水蒸気との接触時間によるものと推定されるので、トリベのように深さの大きい場合には水蒸気からの水素吸収が大で鑄物に影響が現われることが推定される。

13. 種々の酸化物、窒化物の添加によるガス含有量の変化

酸化鉄、珪酸およびシアン化合物などが熔湯のガス含有量を実験的に変える手段として用いられているので、

これらの添加とガス含有量の間について述べる。

筆者らはキュポラ熔湯をいつた大きなトリベに受け、この熔湯をさらに小さな湯汲に分け、そのおのにおに Fe₂O₃、SiO₂ および K₃Fe(CN)₆ を添加してガス含有量を調べた。

ガス分析に当つては同一試料を 1,100°C、1,350°C および 1,600°C の各温度で分別定量した。

第16、17図は Fe₂O₃ 添加量と酸素、窒素含有量の関係を示し、Fe₂O₃ の添加によつて 1,350°C で抽出される酸素含有量が増加することから Fe₂O₃ の添加によつて MnO、SiO₂ が増すことが推定される。

第18、19図は SiO₂ 添加量と酸素、窒素含有量の関係を示し、1,600°C で抽出される酸素すなわち SiO₂ の添加によつて珪酸アルミナの増加および全酸素量の増加することを示す。またこの場合窒素含有量は変化しない。

K₃Fe(CN)₆ の添加量とガス含有量の関係を調べた結果、窒素含有量は第20図に示すように K₃Fe(CN)₆ の添加量の増加とともに増加する。しかしこの場合酸素および水素含有量はほとんど変化しない。

これらの結果から Fe₂O₃ または SiO₂ の添加によつて酸素含有量は増加するが存在する酸化物の形態には差があり、いずれの場合にも FeO の含有量はほとんど変化していないようである。このことから炉中における熔湯の酸化と強制的酸素添加との間には差異があるものと考えられる。

14. 結 言

以上ガス含有量の変動要因別にこれまで報告されている資料と筆者の実験結果を羅列してみた。

その結果各要因についての結論は研究者によつてかな

りの差があり、まったく逆の場合さえあるが、これは実験条件を十分に考慮すれば説明でき、実際作業上の指針を得ることができると考えられる。

終りに臨み本報告の取りまとめに種々御指導を賜わった日立金属工業株式会社安来工場松垣次長に心から感謝の意を表す。

参考文献

(1) 宮下：鉄と鋼 23 (昭-12) No. 9—p. 5
 (2) 谷村ほか：鋳物 28 (1956) 286
 (3) B. B. Bach 他：Foundry Trade J. 96 (1954) 233
 (4) Bardenheuer ほか：Foundry Trade J. 97 (1956) 49
 (5) 的場ほか：富士技報 4 (1955) 300
 (6) 鳥取：富士技報 研究特輯号 (1955) 59
 (7) 高橋：鉄と鋼 40 (1954) 954

(8) R. V. Riley：Metallurgia 40 (1949) 185
 (9) 音谷：鋳物の巣の原因とその対策，共立出版
 (10) 小林：鉄と鋼 昭-14 p. 745
 (11) B. B. Bach：ibid (1953) oct 5 p. 45
 (12) Williams：Giesserei 40 (1953) 510
 (13) 木下ほか：鉄と鋼 36 (1950) 246
 (14) 佐藤ほか：鋳物 25 (1953) 282
 (15) 前川ほか：鉄と鋼 36 (1950) 246
 (16) E. A. Loria ほか：J. of Metals 8 (1956) 1670
 (17) 大塚：鋳物 26 (1954) 253
 (18) 本間ほか：日本金属学会誌
 (19) 佐藤ほか：鋳物 25 (1953) 282
 (20) 飯高ほか：鋳物 25 (1953) 531
 (21) R. W. Heine：Trans. A. F. S., 59 (1951) 121
 (22) 檜垣ほか：鋳物 27 (1955) No. 4-99
 (23) 加山ほか：鋳物 28 (1956) 216
 (24) 加山ほか：鋳物 25 (1953) 385
 (25) 池田ほか：鋳物 28 (1956) 11

日立製作所社員社外寄稿一覧表

(昭和33年6月受付分)

| 寄稿先 | 題 目 | 所 属 | 執 筆 者 |
|---------------|-------------------------|------|---|
| 火力発電技術協会 | 厚肉大径Cr~Mo鋼管の熔接 | 日立工場 | 川村文雄 沢田昭 片谷哲 橋本威 深栖俊 佐野一 長島夫 三沢明 須藤利 黒木隆 向井弘 寺田進 |
| 日本機械学会 | 機械工学便覧改訂用原稿(水車関係) | 日立工場 | 深栖俊 |
| 日刊工業新聞社 | 磁気増幅器の圧延機自動制御への応用 | 日立工場 | 佐野一 |
| 日本機械学会 | 原子炉用鋳物について | 日立工場 | 長島夫 |
| 関東信越熱管理協会 | 熱処理用重油焚加熱炉の自動制御の研究 | 亀有工場 | 三沢明 須藤利 黒木隆 |
| 電気協会 | ポンプの合理的使用法 | 亀有工場 | 寺田進 |
| 工業資料社 | パワーショベルとエンジン | 亀有工場 | 田中成 |
| 日本建設機械化協会 | 日立U23ショベルについて | 亀有工場 | 中村一 |
| 日本産業機械工業会 | プツエプル形ストリップクレン | 亀有工場 | 林文也 |
| 荷役研究所 | ホイストの撰択について | 多賀工場 | 古市光 |
| ケミカルエンジニアリング社 | 質量分析計 | 多賀工場 | 野田保 |
| 日本経営団体連盟弘報部 | 私たちの工場の安全管理 | 亀戸工場 | 寺下信 |
| オーム社 | 伸びゆく巻鉄心変圧器 | 亀戸工場 | 鬼頭国忠 |
| 日本電気協会 | 当工場における配線の検討 | 亀戸工場 | 菅静正 |
| 共立出版株式会社 | シミュレーター | 戸塚工場 | 小倉正美 |
| 小峰電子工業株式会社 | 両方向増幅器による線路損失補償について | 戸塚工場 | 徳永迪夫 |
| 電波新聞社 | 日立テレビFMY-320G型のサービスポイント | 戸塚工場 | 田村裕 |
| テレビジョン学会 | テレビ用受像管のネックシャドーについて | 茂原工場 | 小泉喜八郎 |