鋳鉄熔湯のガス含有量の変動要因について

On the Variation Factors of Gases in Cast Iron Melt

小 野 裕*
Hiroshi Ono

内 容 梗 概

真空熔融法ガス分析装置を用い、キュポラにおける送風量、地金中の鋼屑配合率と熔湯のガス含有量の関係、イノキュレーションによる酸素含有量の変化、脱酸剤添加、酸化物および窒化物添加によるガス含有量の変化などを調べた。その結果キュポラにおける送風量の増加は著しく酸素含有量を増加させ、鋼屑の配合率の増加は窒素含有量を増加させ、CaSi0.4%のイノキュレーションによつて熔湯の酸素含有量が減じ、この脱酸率とSiの歩留りは反比例し、Al、Fe-Si は脱酸効果を有し、 Fe_2O_3 、 SiO_2 の添加によって熔湯の酸素含有量が増加し、 K_3 Fe $(CN)_6$ の添加によって窒素含有量が増すことなどがわかった。

1. 緒 言

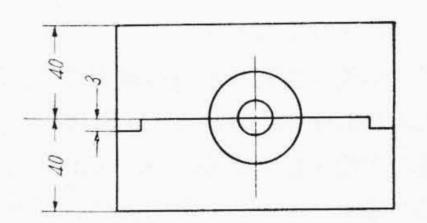
鋳鉄中に含有されているガスは鋳鉄の黒鉛化、諸性質 および鋳物の健全性に影響するところがきわめて大き い。近年鉄鋼中のガス分析法の発達に伴い, 鋳鉄のガス 分析も多くの人々によつて行われ、種々の問題が解決さ れつつある。鋳造作業においては上記のガスの影響のほ かに日常作業における熔湯のガス含有量の変動原因を知 ることが大切であり、この問題が解明されたときには鋳 物の品質向上,不良の低減に役だつことは明らかであり, 特にこれまで酸化した湯という表現で定性的に取り扱わ れていた問題を定量的に扱い得るようになるものと考え られる。このため宮下博士⁽¹⁾の木炭銑と高炉銑を原材料 とした場合の窒素含有量の差異の研究を初めとして, R. V. Riley 氏⁽²⁾ の鋼屑配合量の影響, Bardenheuer 氏 ら⁽³⁾の地金の銹の影響, Bach⁽⁴⁾, Willems⁽⁵⁾, 木下⁽⁶⁾, 佐藤⁽⁷⁾, 前川⁽⁸⁾氏らの熔解炉の種類の影響, Loria⁽⁹⁾, Willems⁽⁵⁾, 高橋⁽¹⁰⁾ 氏らのスラグ中の (FeO) と酸素 含有量の関係, Willems⁽⁵⁾, 大塚⁽¹¹⁾, 飯高⁽¹²⁾氏の熔解 温度との関係についての研究が行われている。

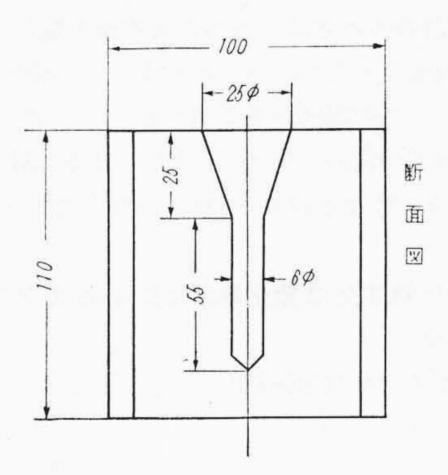
筆者は熔湯のガス含有量の二,三の変動原因を明らかにするためにキュポラにおける送風量,地金配合とガス含有量の関係,イノキュレーションによるガス含有量の変化および Al, Fe-Si の脱酸効果について実験した。

2. 実験方法

2.1 ガス分析法

真空熔融法で1,600°Cで抽出することによりガス分析を行つた。試料は以下に述べる各実験によつて得た熔湯を第1図に示す金型に鋳込み, 6ϕ の試料を分析に用いた。なお試料の鋳込温度は1,350~1,400°Cである。





第1図 ガス分析試料採取用金型

第1表 2tキュポラ主要寸法

		SACI DE DECIS		
羽	口面	径 ø	(mm)	700
有	効 高	2	(mm)	3,460
羽	П	数	rss to	6個1段
羽	口 寸	法	(mm)	矩形87×50
羽	口 角	度	-	10度
羽	П	比		14.8
送	風 管	径 ø	(mm)	250
送	風 温	度	(°C)	250~330
ベッ	トコークン	高さ	(mm)	
	A-MAL TIME			

2.2 キュポラにおける送風量および地金配合と ガス含有量の関係

第1表に示す主要寸法を有する坂川式 2 t 熱風キュポラの送風量をアスカニヤ自動風量調節装置によつて調節した。この場合ベットコークスの高さ、地金の大きさなどはできるだけ均一にするように努力した。熱風温度は270~330℃である。試料の採取は初湯から終湯までの各

^{*} 日立製作所日立工場

			第 2	表 地	金 配	合	(%)
材	質	釜石銑	故銑	鋼 屑	Fe-Si	Fe-Mn	コークス比
FC	10	20	65	15	1.9	0	13
FC	15	20	50	30	1.5	0.1	11
FC	25	15	10	75	1.2	0.6	15

出湯ごとに行つた(この場合一回の出湯量は約500kg でほぼ一定である)。

地金の配合は熔解全期に渉つて第2表に示す三種であるが、FC10の熔解は後に示すようにFC15の間にはさまり、1 熔解において材質は4回変化するような熔解を行った。

2.3 イノキュレーションによるガス含有量の変化

ミーハナイト系統の強靭鋳鉄の熔製に当つてはCa Si などによるイノキュレーションが行われる。これらのイノキュラントはいずれも脱酸剤であるから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ことが推定される。このため日常操業における Ca Si 0.4% 添加前後のガス含有量の変化と化学成分,特に Ca Si 中の Si の 歩留りと熔湯の酸素含有量との関係について調べた。

2.4 脱酸剤の添加によるガス含有量の変化

鋳鉄の脱酸剤としては Al, Fe-Si などが使用されているので、これらの脱酸効果を調べるために同一のキュポラ熔湯を数個の湯汲に分け、各湯汲の熔湯にAlまたは Fe-Si を $0 \sim 0.2\%$ または $0 \sim 4.0\%$ 添加してガス分析を行った。

2.5 酸化物または窒化物添加によるガス含有量の 変化

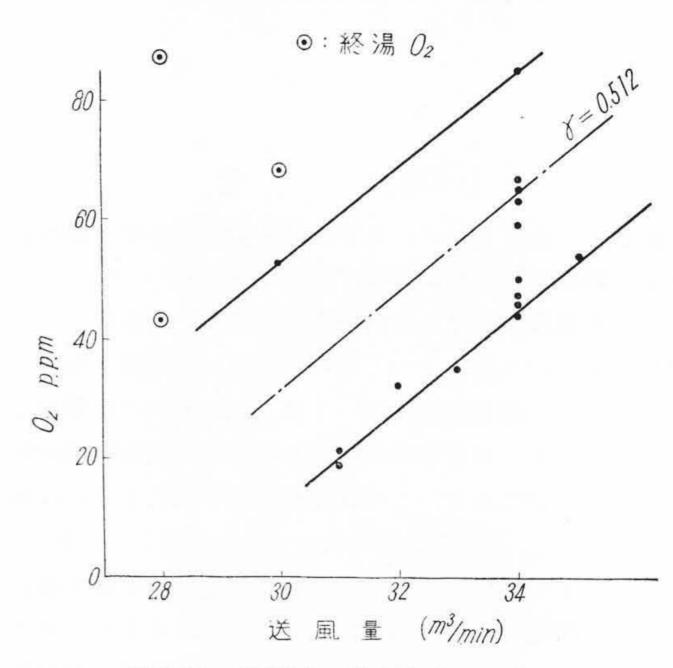
熔湯のガス含有量を強制的に変化させる方法として

種々の酸化物または窒化物を添加する方法が採用されており、筆者も Fe_2O_3 、 SiO_2 または K_3Fe (CN) $_6$ を添加して熔湯の酸素または窒素を変化させる実験を行つているので、これらの試料のガス分析を行つた。すなわち同一トリベに出湯したキュポラ熔湯を小さな湯汲に分け、そのおのおのに上記添加物を $0\sim4\%$ 添加してガス分析を行つた。

3. 実験結果

3.1 キュポラにおける送風量および地金配合とガス含有量の関係

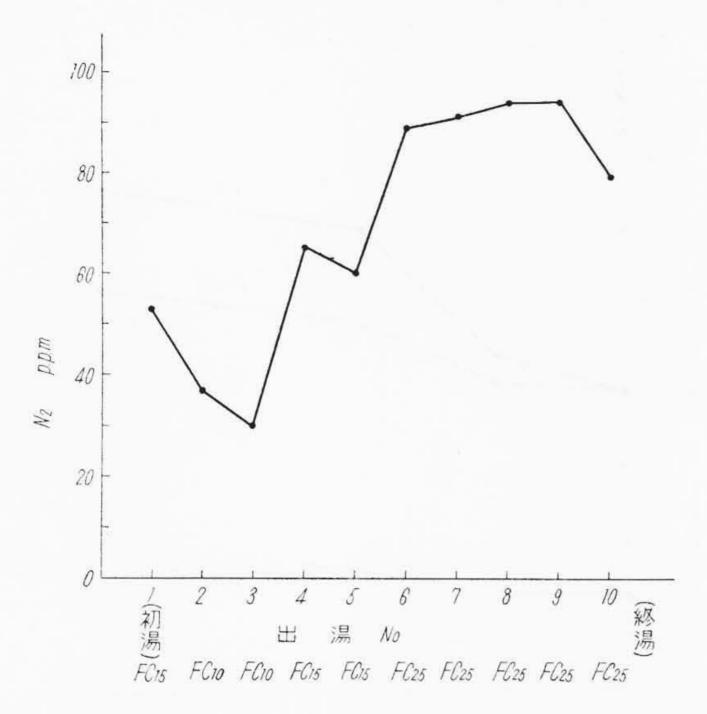
第1表に示したキュポラにおいて送風量を 28~35



第2図 送風量と酸素含有量の関係

第3表 キュポラ出湯ごとのガス分析値

出 湯 #	材質	化 学 成 分 (%)			ガス分析値 (P.P.m)			送風量	送風圧	風。温
		T.C	Si	Mn	O	N	Н	(m/min)	(mm)	(°C)
1-1	FC 15	3.49	2,52	0.51	53	58	3.4	35	340	270
1 - 2	FC 10	3.49	2.42	0.45	85	80	5.3	34	340	270
1 - 3	FC 10	3.35	2.78	0.67	65	109	3.1	34	345	260
1 - 4	FC 25	3.35	1.40	0.55	59	74	4.4	34	345	260
1 - 5	FC 25	3.22	1.50	0.60	68	119	3.2	30	300	260
2 - 1	FC 15	3.54	2.80	0.44	59	64	8.0	34	350	280
2-2	FC 10	3.27	2.72	0.48	66	89	4.9	34	360	270
2 - 3	FC 15	3.20	2.38	0.58	46	136	7.6	34	360	270
2-4	FC 25	3.01	1.86	0.65	63	131	5.4	34	360	280
2 - 5	FC 25	3.07	1.54	0.45	87	75	4.8	28	300	300
3-1	FC 15	3.67	2.44	0.45	32	53	2.9	32	310	270
3 - 2	FC 10	3.54	2.90	0.40	19	37	2.1	31	305	280
3 - 3	FC 10	3.42	2.80	0.43	21	30	1.7	31	305	280
3 - 4	FC 15	3.55	2.20	0.59	50	65	3.0	34	320	290
3 - 5	FC 15	3.62	2.35	0.56	35	60	2.2	33	320	300
3 - 6	FC 25	3.39	1.12	0.43	47	89	2.7	34	330	305
3 - 7	FC 25	3.37	1.50	0.61	50	91	3.1	31	310	310
3 — 8	FC 25	3.29	1.30	0.58	53	94	1.7	31	310	320
3 - 9	FC 25	3.32	1.68	0.43	53	94	1.7	30	290	330
3 - 10	FC 25	3.32	1.68	0.46	43	79	1.8	28	290	280



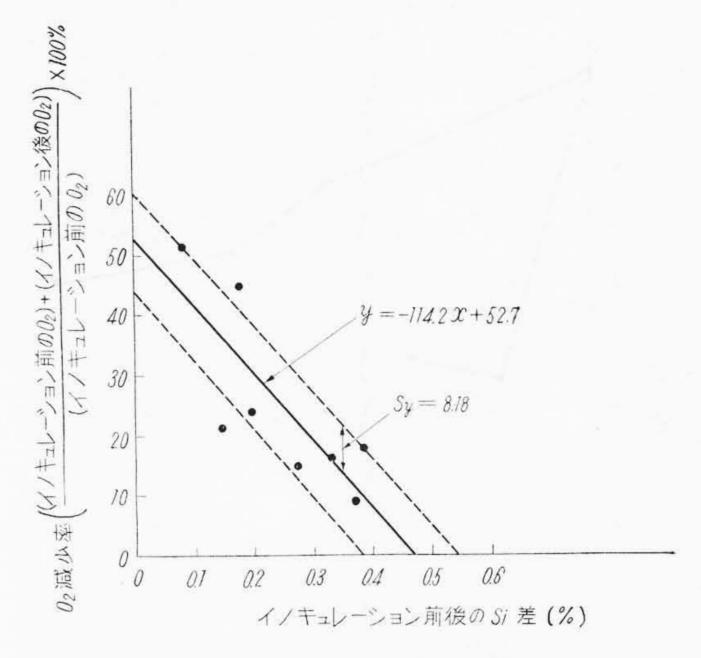
第3図 1熔解中の材質と窒素含有量の関係

m³/min に変えた場合の送風量,送風圧,風温,熔湯の化学成分およびガス含有量を第3表に示す。この表において送風量と送風圧はほぼ直線的な関係にあるが,化学成分すなわち T.C および Si 量と送風量の間の関係は見出せない。

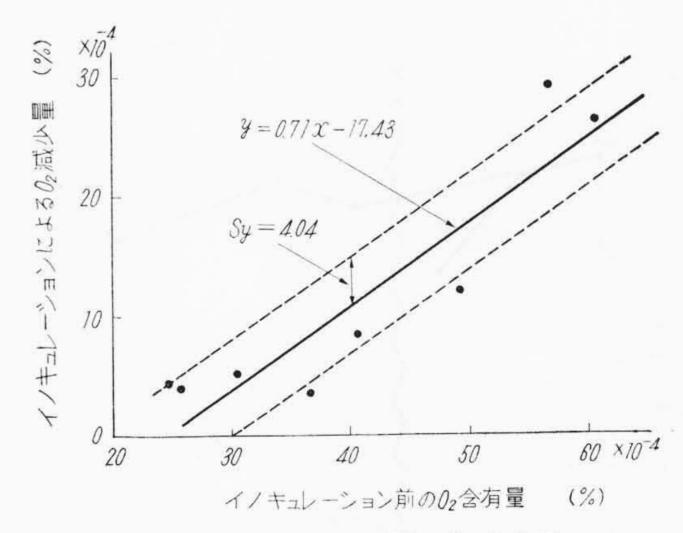
第3表において送風温度,材料配合の差異を無視して送風量と酸素含有量の関係を示すと第2図のような関係があり,終湯を除くと送風量の増加は熔湯の酸素含有量を増加させ,この間の相関を求めた結果5%で有意であった。終湯においては定常状態の送風量と酸素含有量の関係が成立せず,一般に定常状態の場合に比し,酸素含有量は15~20%送風量を増して考えた程度の酸素含有量となつている。

送風量と窒素含有量の関係について調べた結果は酸素 の場合のような関係がなく,ばらつきが大きい。

熔解地金の配合すなわち1熔解中の材質と酸素含有量の関係は一定の関係がないが,窒素含有量と地金配合の間には第3図に例示するような関係があり,窒素含有量



第4図 イノキュレーション前の酸素含有量と**イノ** キュレーションによる酸素減少量の関係



第 5 図 イノキュレーション前の O_2 含有量とイノキュレーションによる O_2 減少量の関係

は地金の配合によつて変化し、その平均値は実線で結ん だように変化している。

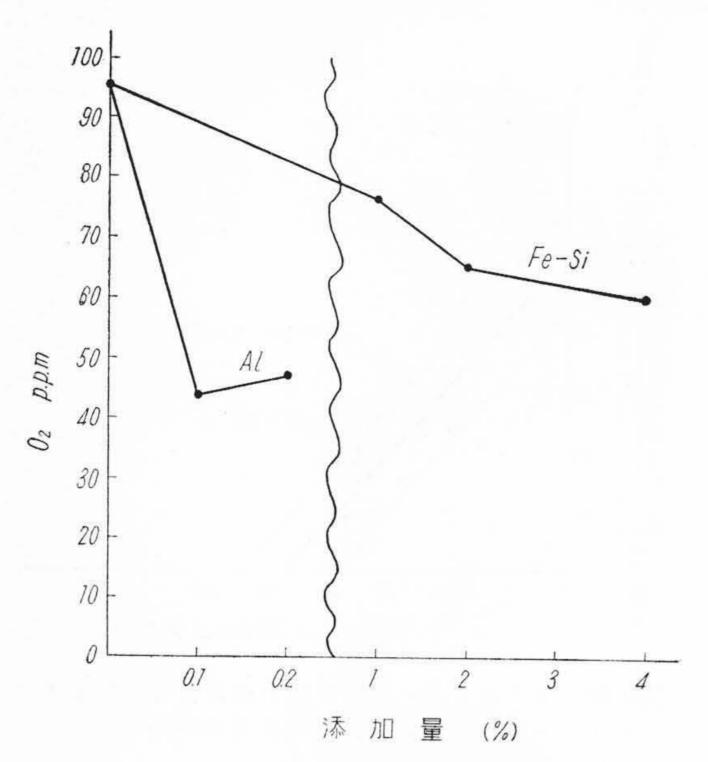
3.2 イノキュレーションによるガス含有量の変化 イノキュレーション前後のガス含有量と化学成分の変

化を調べた結果を第4表に示す。第4図はこれらの試料におけるイノキュレーション前後の Si 量の差, すなわち Ca Si 中の Si の歩留りとイノキュレーションによる酸素減少量の関係を示し, イノキュレーションによる酸素の減少と Si の歩留りとは逆比例することを示す。

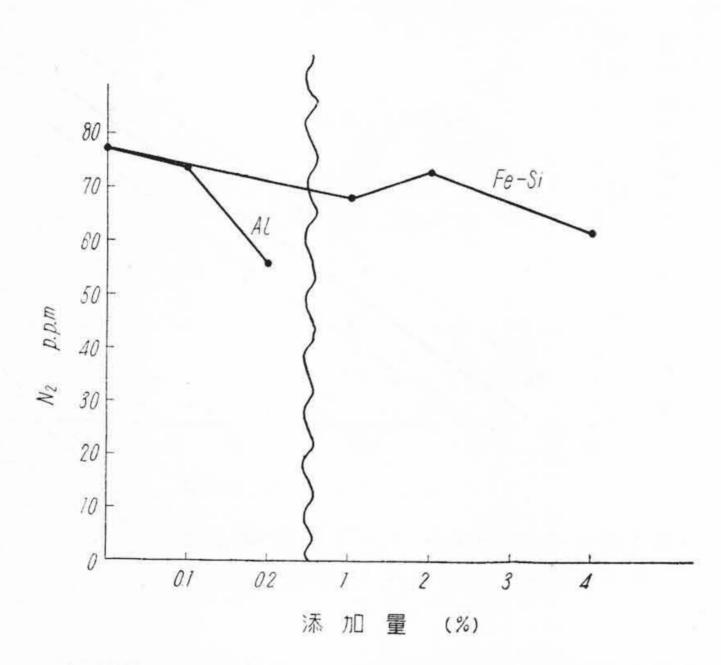
他方イノキュレーション前後

第4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	2.14	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6図 Al および Fe-Si 添加量と酸素含有量の関係



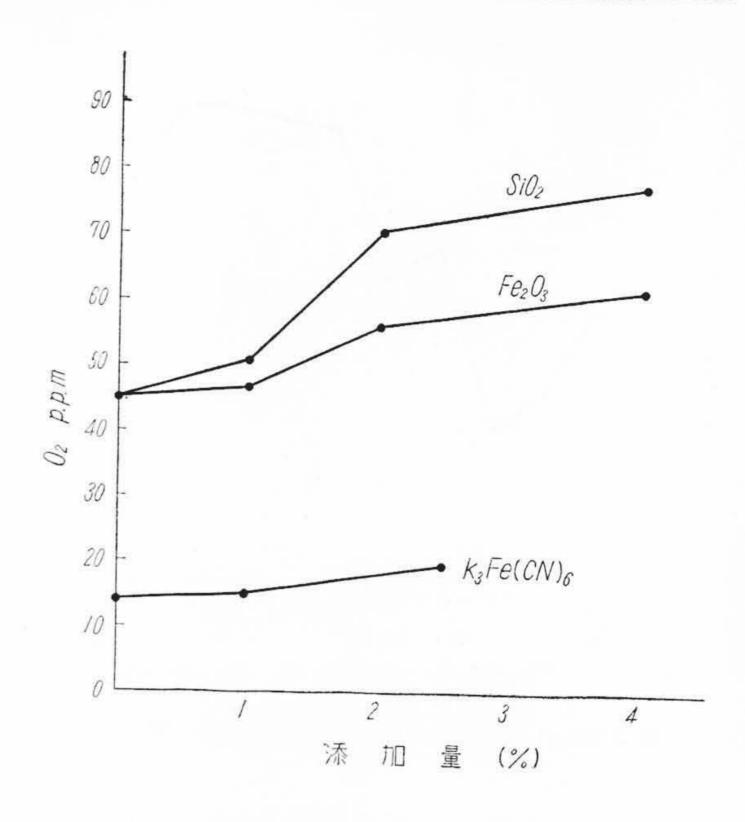
第7図 Al および Fe-Si 添加量と窒素含有量の関係

の酸素含有量の差,すなわち酸素減少量とイノキュレーション前の酸素含有量の間には第5図に示す関係があり,イノキュレーション前の酸素含有量が大なる場合にはイノキュレーションによる酸素の減少量が大である。

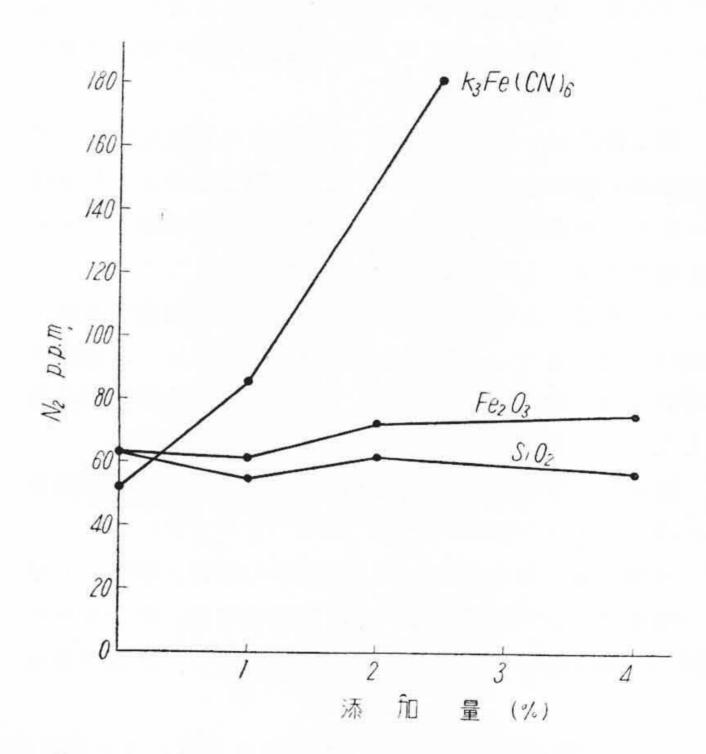
3.3 脱酸剤添加によるガス含有量の変化

Al および Fe-Si のような脱酸剤を添加した場合の酸素含有量の変化は第6図に示した関係にあり、0.1%のAl の添加により酸素含有量は半減し、0.2%の Alを添加しても脱酸は進行しない。

Fe-Si を添加した場合の酸素含有量は 4%添加までほぼ一様に減少する傾向にあり、さらにAl と Fe-Si の脱酸程度を比較すると Al の方が 50 倍以上も大きいことが



第8図 Fe_2O_3 , SiO_2 および K_3 $Fe(CN)_6$ 添加量と酸素含有量の関係



第9図 Fe_2O_3 , SiO_2 および K_3 Fe $(CN)_6$ 添加量と窒素含有量の関係

推定される。

Al および Fe-Si を添加した場合の窒素含有量の変化を調べた結果は**第7**図に示すように Fe-Si の添加は N_2 含有量に関係がないが Al の添加によって窒素含有量が減少している。

3.4 酸化物および窒化物を添加した場合のガス含有 量の変化

 Fe_2O_3 , SiO_2 および K_3 $Fe(CN)_6$ を添加した場合の酸素および窒素の変化を第8図および第9図に示す。第8図からわかるように酸素含有量は Fe_2O_3 を 2% までは添加量の増加とともに増し、 SiO_2 の場合には添加量の増加とともに酸素含有量が増加する。他方 K_3 $Fe(CN)_6$ の添加の場合には酸素含有量はほとんど変化しない。

窒素含有量は Fe_2O_3 の添加によつてわずかに増加する傾向が認められるが、 SiO_2 の添加によっては変化せず、他方 K_3Fe (CN) $_6$ の添加によって窒素含有量は明らかに増加する。

4. 実験結果の考察

4.1 キュポラにおける送風量および地金配合とガス含有量の関係

従来キュポラ操業において過剰送風が炉内雰囲気を酸化性とするために熔湯を酸化させることが理論的、定性的に確められているが、定量的な関係についてはほとんど明らかでなかつた。本実験の結果からするとほとんど同一の成分の熔湯が得られるような送風量の変動でも熔湯の酸素含有量が変化することがわかつた。すなわち送風量を10%増すことにより熔湯の酸素含有量は約50%増すことが示されている。この関係がそのままあらゆるキュポラに適合するものではないが、キュポラにおいて良質の熔湯を得るためには送風量の管理に十分な注意が必要なことを示すものと考えられる。

終湯は一般に酸化の傾向にあることは知られているが、本実験の結果は終湯の酸素含有量が非常に多くなることを示し、10%程度の送風量の減少によつてもなお終湯の酸素含有量は正常状態の熔湯のそれより大となり、キュポラの吹終りころの送風量は正常状態のそれの80%以下にすべきことが推定される。

キュポラ送風量と窒素含有量の間には関係がないよう に見えるが、この点については別報において論ずること とする。

熔解地金の配合によつて熔湯の窒素含有量が異なることはすでに報告されている⁽²⁾ところであるが、本実験の結果からみると鍋屑の配合量の増加が熔湯の窒素含有量を増加させることがわかつた。この原因は明らかでないが、R. V. Riley 氏⁽²⁾ も同様の結果を報告しているところからすると、この結果には間違いないようである。

4.2 イノキュレーションによるガス含有量の変化

イノキュレーションによつて酸素含有量が減少することは容易に推定されるが、筆者の実験結果からするとCa Si 0.4% イノキュレーションによる酸素の減少は0~30%であり、Ca Si 中の Si の歩留りが少ないときに

は酸素含有量の減少が大であることはCa およびSi による脱酸の起つていることを示すものである。さらにイノキュレーション前の酸素含有量が大なるほど Ca Si による脱酸が容易なことは理論的にも明らかであり、本実験の結果は Ca Si による脱酸機構を良く示しているものと考えられる。

以上の実験結果とイノキュレーション効果の間にいかなる関係があるかは明らかでないが、チルの減少などの点からするとイノキュレーション前の酸素含有量が少ない方がイノキュラントの添加量が少なくてすむようである。

4.3 脱酸剤添加によるガス含有量の変化

ここに採り上げた AI、Fe-Si ともに脱酸効果を有することが確められたが、AI と Fe-Si の脱酸効果を比較すると AIの方が50倍以上も大である。しかしこの結果はいずれも理論的に求めた酸素含有量より大となつている、さらにAI の場合には 0.1%以上添加しても酸素含有量が減少せず、この場合には AIが脱窒作用を現わすことがわかつた。AI が脱窒効果を有することはすでに指摘されていたところであるが、AI の脱酸、脱窒効果は併行して現われず、脱酸の後に脱窒作用を現わすことがわかり、物理化学的な考え方と良く一致する。

しかし一般に製鋼上においては AI の脱酸生成物は熔 湯から除去されないと考えられており、本実験の結果は この点において一致していないが、この原因が脱酸生成 物の分解温度が高いために定量されなかつたものか、あ るいは鋳鉄中には珪酸分が存在し、珪酸アルミナとなつ て熔湯から除去されたものであるか明らかでない。

4.4 酸化物および窒化物添加によるガス含有量の変化

実験的に熔湯の酸素および窒素を増加させる方法として熔湯に酸化物または窒化物を添加する方法が採用されているが、この方法には疑問を抱いている人もある。しかし本実験では熔湯に Fe_2O_3 または SiO_2 を添加することによつて酸素含有量は明らかに増加する。

Fe₂O₃の添加によつて熔湯の窒素含有量が増す原因については明らかでない。

 K_3F_2 (CN) $_6$ の添加によつて窒素含有量が増すことは古くから宮下博士によつて明らかにされていたところであるが、本実験の結果から熔湯の酸素含有量を変化させることなく窒素含有量を増加させ得ることがわかつた。

以上の実験においては水素の分析値は論じなかつた。 これは水素分析に当つては試料の採取、保存に特別の注 意が必要であり、本実験においてはこれらの対策を行わ なかつたので、一部の分析値を参考までに記載するにと どめたわけである。

5. 結 言

以上鋳鉄熔湯のガス含有量変動の二,三の要因につい て調べた結果

- (1) 熔湯中の酸素含有量はキュポラ送風量によつて 著しい影響を受ける。
- (2) 熔解地金中の鋼屑の配合量を増すと熔湯の窒素 含有量が増加する。
- (3) Ca Si のイノキュレーションによつて酸素含有量が減少し、脱酸率と Si の歩留りとは直線関係にある
- (4) Al, Fe-Si は鋳鉄熔湯に対して脱酸力を有し, Al は脱窒能力もある。
 - (5) Fe_2O_3 , SiO_2 の添加によつて酸素含有量が増加

し、 K_3 Fe(CN) $_6$ の添加によつて窒素含有量が増加する。

参考文献

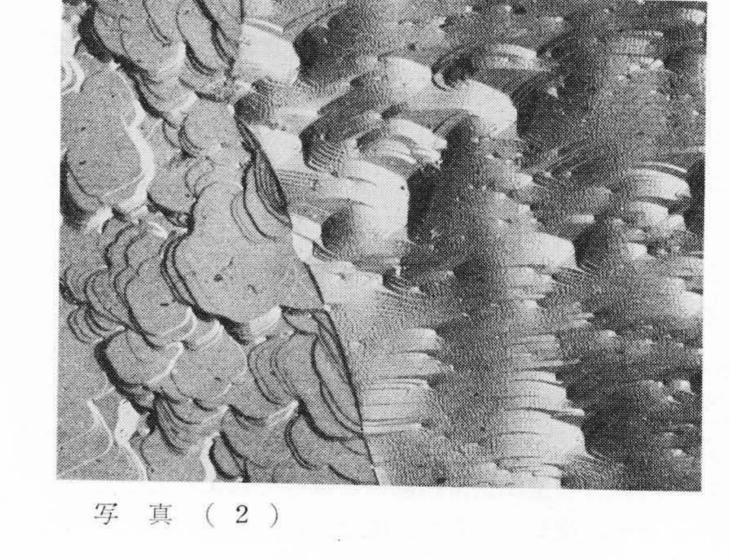
- (1) 宮下: 鉄と鋼 23 (512) 5
- (2) R. V. Riley: Metallurgia 40 (1949) 185
- (3) Bardenheuer ほか: Foundry Trade J. 97 (1956) 49.
- (4) Bach: ibid (1953) Oct 5, P45
- (5) Willems ほか: Giesserei 40 (1953) 510
- (6) 木下ほか: 鉄と鋼 37 (1951) No7-P27
- (7) 佐藤ほか: 鋳物 25 (1953) 282
- (8) 前川ほか: 鉄と鋼 36 (1950) 246
- (9) Loria ほか: J. of Metals 8 (1956) 1670
- (10) 高橋ほか: 鉄と鋼 40 (1954) 954
- (11) 大塚: 鋳物 26 (1954) 253
- (12) 飯高ほか: 鋳物 25 (1953) 531

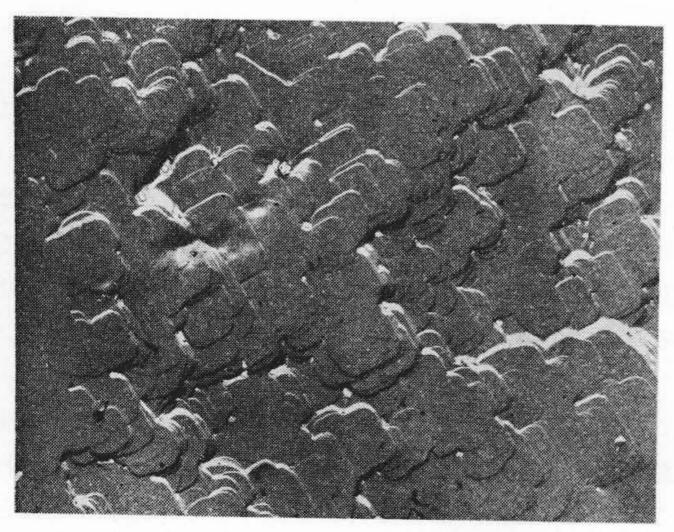
珪素鉄合金熱腐蝕表面の電子顕微鏡写真

試料: 6.5% Si-Fe; 腐蝕: 高真空中1,100°C×2時間加熱; レプリカ: アセチルセルローズカーボンレプリカ + クロームシヤドー倍率: 2,200 倍

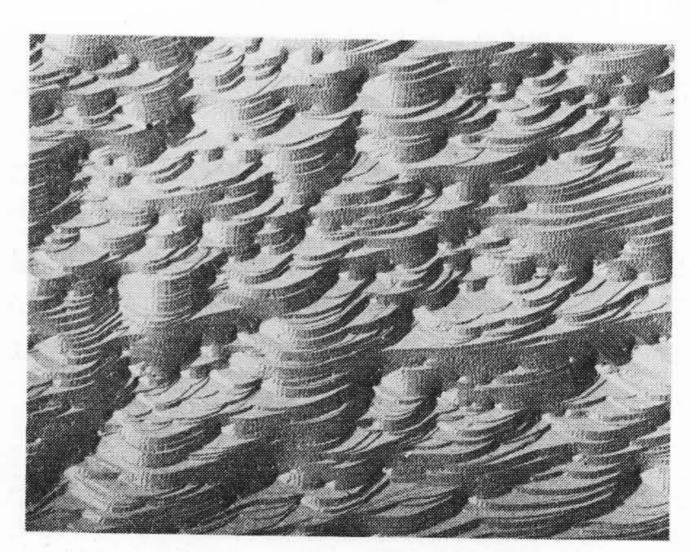
写真(1)は試料面が {100} 面に対しわずかに傾いている場合で {100} 面が正方形の集合体の層状構造として現われ,写真(3)は傾きがさらに大きい場合で, {100}面の層状構造が見られる。写真(2)はこれら両者の境界を示す。

この写真は日本金属学会第8回金属の組織写真展に入 賞したものである。





写 真 (1)



写 真 (3)