

溶融鋳鉄における酸素の挙動について

田 中 義 勝 *
金 森 祥 一 **

The Behavior of Oxygen in the Molten
Cast Iron

YOSHIKATSU TANAKA
YOSHIKAZU KANAMORI

要 旨

酸化溶解して溶融状態に長時間保持した溶鉄は、酸素含有量は非酸化のものと同程度まで減少するが、得られた顕微鏡組織はいぜんとして、セメントタイトの多いレデブライト組織にパーライトの混在したチル組織である。

Synopsis

The oxygen content of the oxidized molten cast iron kept in melted condition for a long time is lowered to the level of that of the non-oxidized melt, but its solidified structure is still chilled, being consisted of a large part of cementite together with ledebulite and pearlite.

I 緒 言

さきの論文¹⁾で述べたように、酸素富化した溶鉄は、チル化傾向に富み顕微鏡組織に著しい変化が生じ、酸素富化しなかった溶鉄と比較すると、異状な凝固組織を呈する。この実験でわれわれは、強酸化焔で酸素富化した溶鉄を除焔後、炉内で徐々に温度を下げると、酸素分析値は次第に減少して非酸化溶解の分析値と等しい値にまで低下する。しかしこれを鋳込んで得られる黒鉛および素地組織は、酸素富化直後の酸素分析値の高い状態で鋳込した場合と同様に、異状なチル状組織となることがわかった。

これは次のことを示唆すると解釈される。すなわち酸素が顕微鏡組織におよぼす影響を調べるには、鋳込前の酸素量は参考にはなるがこれと直接結びつけて考

察するのは適当ではなく、溶解過程での酸化の条件の有無を検討することが重要である。

本論文では実験中に観察された上述の結果について、主として溶鉄中の酸素の挙動に着目して報告する。

II 実験方法

実験の方法は前論文¹⁾の場合とほとんど同様であるが、主要な点について再記すれば次の通りである。

1 溶解炉

木炭粒を抵抗体としたクリプトル電気炉、変圧器容量は12KVAである。

2 溶解母材

普通鋳鉄2種類、軟鋼2種類でありその成分は第1表に示す如くである。

第1表 溶解母材成分(%)

母 材 No.	C	Si	Mn	P	S
I	4.02	1.51	0.35	0.225	0.077
II	3.75	2.12	0.42	0.153	0.048
III	0.44	0.58	0.60	0.018	0.009
IV	0.20	0.02	0.43	0.023	0.023

* 助手機械工学科

** 教授工学博士，室蘭工業大学金属工学科，

3 溶解法

母材4種を第2表に示すように配合して、酸素富化しないもの（溶解番号1～4）、酸素富化したもの（溶解番号5～9）計9溶解した。溶解重量はいずれも1.5kgである。このうち1・2・5・6・7は短時間

溶解、3・4・8・9は長時間溶解で、前者は炉内での温度降下が毎分13～15℃なのに対し、後者は4～5℃で1500℃の溶解温度から1300℃の鑄込温度になるまでに50分を要した。

これらの溶解法の概要を第2表に示す。

第2表 溶解法の概要

溶 解 番 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
溶 解 法		非酸化・短時間		非酸化・長時間		酸 化 ・ 短 時 間			酸 化 ・ 長 時 間	
母材配合量 (kg)		I : 1.3 Ⅲ : 0.2		I : 1.25 Ⅳ : 0.25		I : 0.7 Ⅱ : 0.8			I : 0.6 Ⅱ : 0.9	
		3.52		3.40		3.88			3.92	
配 合	C (%)	3.52		3.40		3.88			3.92	
成 分	Si (%)	1.36		1.26		1.96			1.86	
溶 解 成 分	C (%)	3.27	3.31	3.25	3.35	3.48	3.59	3.67	3.64	3.61
	Si (%)	1.48	1.36	1.28	1.37	1.36	1.08	1.13	1.04	0.96
	共晶度※	0.87	0.87	0.85	0.88	0.92	0.92	0.94	0.92	0.92
鑄込前 成 分	C (%)	—	—	3.23	3.14	—	—	—	3.49	3.53
	Si (%)	—	—	1.33	1.40	—	—	—	1.08	1.00
	共晶度※	—	—	0.85	0.84	—	—	—	0.89	0.90

$$\text{※ 共晶度} = C\% / \left(4.23 - \frac{\text{Si}\%}{3.2}\right)$$

第2表には母材成分から算出した配合成分も示した。なお溶解ごとのMn・P・Sは分析しなかったが、溶解中に変化しないものとすれば次の範囲にある。

Mn : 0.37～0.39%, P : 0.182～0.192%,
S : 0.059～0.067%。

溶解番号5～9の酸素富化溶解では、溶解重量1.5kgの8%に相当する120gのFe₂O₃を乾燥ペレットにして添加した。すなわち1450℃になったときFe₂O₃を加えて1500℃まで昇温した。この間7～10分を要するがペレットは直ちに溶融して湯面を覆い溶銑を強く酸化する。5～7は温度測定後直ちに除滓して酸素およびC・Si分析用試料を採取してからルッポを炉から取出し、1300℃で鑄込んだ。8および9は同じく試料を採取後、10分おきに酸素分析試料を6回、20分おきにC・Si分析用試料を4回にわたって採取した。この間溶銑の温度は徐々に低下させた。試料採取開始後50分でルッポを取出し1300℃で鑄込んだ。

なおペレットを3.5%添加する弱酸化溶解も行なったが、添加後間もなくルッポと反応し酸化の程度は不十分であった。

非酸化溶解の1～4はペレットを添加せず、それ以外は温度測定・試料の採取など5～9に準じた溶解をした。

4 鑄込法

1300℃の鑄込温度より20～30℃高い温度でルッポを取出し、温度測定後直接鑄込んだ。鑄型は水分12%の生砂型のチル試験片で、湯口部の直径は20mmであり、その中央部から黒鉛および素地組織を検鏡するための試料を切出した。

温度測定・分析試料採取・酸素分析・顕微鏡組織観察・チル試験片観察その他の方法は前論文¹⁾と全く同じである。

Ⅲ 実験結果

酸素分析値・チル化傾向・黒鉛組織・素地組織につ

いて第3表に示す。C・Si%については第2表に示したとおりである。

第3表 実験結果

溶解番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
酸素分析値	溶解時 (PPM)	10	26	5	10	28	117	28	68	80
	鋳込時 (PPM)	—	—	5	5	—	—	—	5	5
チル化傾向	白鉄部 (%)	15	3	28	24	50	70	34	100	100
	斑鉄部 (%)	20	7	47	35	44	30	40	0	0
	灰鉄部 (%)	65	90	25	41	6	0	26	0	0
顕微鏡組織	黒鉛組織	A5	A5	A6+E	A6+E	(A6)	(A6)	(A6)	(B6)	(B6)
	素地組織	P	P	P	P	P(C・L)	P・C・L	P(C・L)	P・C・L	P・C・L

但し顕微鏡組織の欄で () をつけてあるのは少量が部分的に分布していることを意味する。

また写真Ⅰにこれらの顕微鏡組織写真を示す。各々の溶解番号において上段は黒鉛組織 (×100), 下段はその素地組織 (ナイトール・エッチ, ×400) である。この検鏡試料は前論文¹⁾の実験方法で述べたように, 20mm 径の生砂型丸棒の周辺から 5mm 程度中心よりの部分の組織であって冷却速度は一定である。

また第1図に長時間溶解したもの (溶解番号3・4および8・9) の温度・C・Si・酸素の変化を示した。

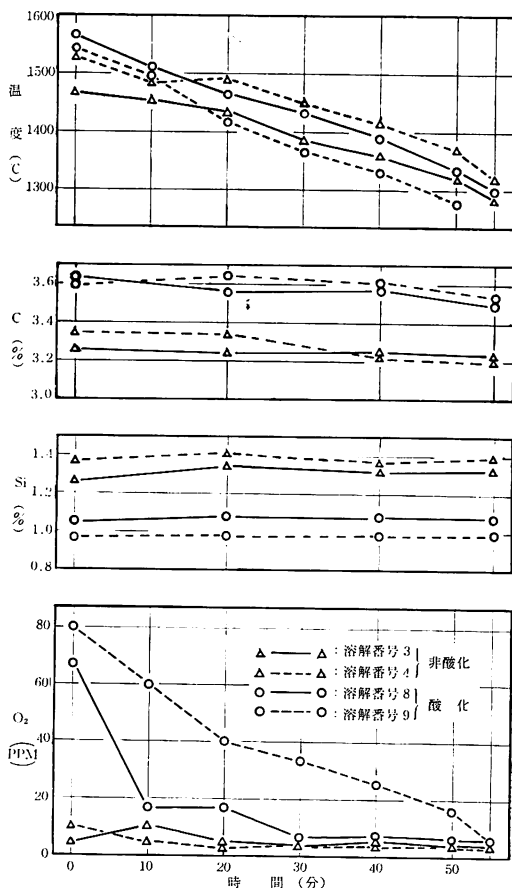
主な結果を要約するとつぎの如くである。

1 溶解について

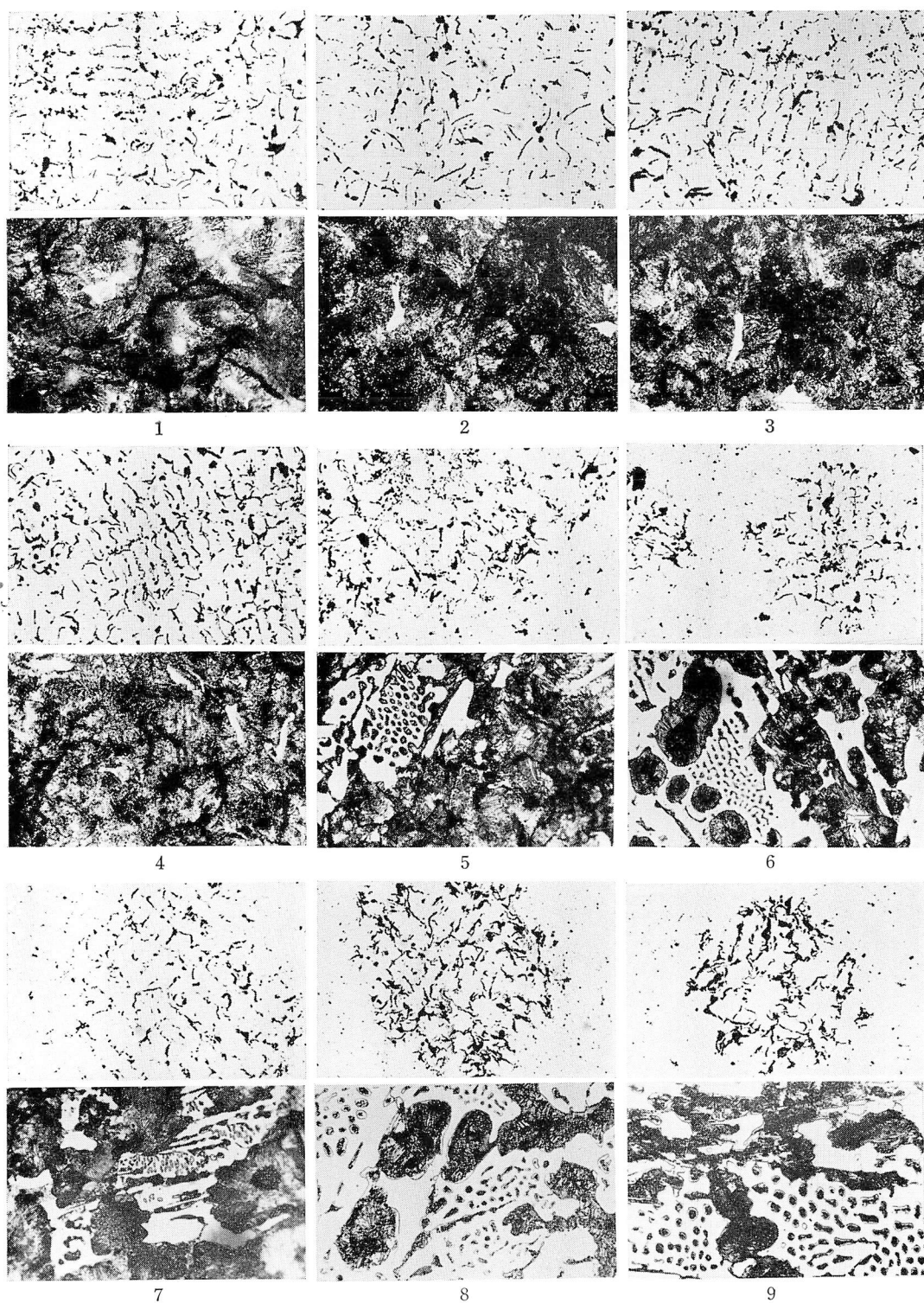
Fe₂O₃ 添加後これが湯面を覆っている時間は10分程度であるが, 酸化の程度は激しく, 酸素の拡散に時間を要すると思われるが, この条件で充分酸素富化の目的を達することができた。

酸素分析試料の採取にあたっては, 湯面から吸上げ先端までの隔りが問題で溶解時の分析値の変動に影響していることが考えられる。

非酸化溶解ではCは0.05~0.25%の範囲で一定していないが配合計算値よりも減少している。これに反してSiは増加しているのはルツボからのSiO₂の還元によるものと考えられる。一方酸化溶解ではCは0.21~0.40%の範囲で減少し, Siは0.60~0.94%と酸化による減少が目立っている。その結果酸化溶解では高C・低Siとなったが, 共晶度は0.9前後なので顕微鏡組織



第1図 長時間溶解の溶解中の温度と成分の変化



写真Ⅰ 各試料の顕微鏡組織写真
(数字は溶解番号を示す)

黒鉛組織 ×100
素地組織 ×400

への影響はないものとして酸素の影響のみについて検討することとした。

次に長時間溶解中の成分の変化は第1図に示したとおりで、C・Siの変化はほとんど無視できる。酸化溶解では脱酸素にもなって減少することが考えられるが結果にはあらわれていない。その理由としては酸素の減少量は微量なので、これと反応するC・Si量の変化は分析値にはあらわれてこないことが考えられる。酸化溶解でもルツボからのSiの還元が見られる。

一方酸化溶解の酸素は酸化の条件を取除くと過飽和の酸素が速やかに減少して、非酸化溶解にみられるような平衡値にまで減少する。なお減少速度の相違は溶解温度に関係があり、高温溶解は減少速度が速い。

2 酸素分析値について

非酸化溶解に比べて酸化溶解は溶解時の酸素含有量が多いが、第1図に示すように熔融状態に長時間保つと鑄込時には非酸化溶解と同程度まで減少する。分析値に不合理に高低が見られるのは、酸素は過飽和状態でC・Si・雰囲気と反応しており、また溶湯中に偏在しているので、試料採取の時期や方法の僅かな相違に原因があると考えられる。

3 チル化傾向・顕微鏡組織について

第3表の黒鉛組織はA. S. T. M. の分類法に従い、形状と大きさを示した。すなわちはA6はA型で大きさは6であることを意味する。但し第3表にも付記したように、酸化溶解したものには全体的な黒鉛の分布は見られず、小集団をなして部分的に見られるのみであり、その分布状態においては非酸化溶解のものとは非常に異なっている。

また素地組織ではPはパーライト・Cはセメントライト・Lはレデブライトの意味である。この他に写真にあるようにステダイトの共晶も見られる。

チル化傾向はさきの論文¹⁾で詳述したように酸化溶解したものに白鉄部の面積比が大きい。特に長時間溶解したものは全面が白鉄であることが注目される。

IV 考 察

酸化溶解するとチル化傾向は大となり、顕微鏡組織も著しく変化することは前の論文¹⁾で詳述したので、ここでは溶鉄中の酸素の挙動について短時間溶解と長時間溶解との非酸化・酸化溶解を比較しながら考察する。

本実験結果で注目される点は、第2表および第3表

に示したように酸化・長時間溶解した場合には鑄込みまでには溶鉄中の酸素量は減少し、非酸化溶解の場合と同程度の酸素量になっているにもかかわらず、チル化傾向・顕微鏡組織は酸化・短時間溶解して酸素量の多い状態で鑄込んだものと同様の組織を示すことである。これらの組織は非酸化で短時間および長時間溶解した場合にあらわれる片状黒鉛が発達した組織とは全く異なっていることである。

本実験試料のような共晶成分に近い亜共晶組成の溶鉄を冷却すると、まず1200℃付近で初晶オーステナイトが晶出し、つづいて共晶温度になったときFe-黒鉛の共晶凝固で黒鉛が晶出する。そして最終組織としては写真Iの1~4のように全体のパーライト素地に片状黒鉛が埋めこまれた組織となる。Fe-黒鉛反応で過冷されると黒鉛は微細化し、さらにそれが著しいとFe-Fe₃Cの共晶反応が進んで写真Iの5~9のようにセメントライト・レデブライト・パーライトの組織となる。

これが凝固過程と顕微鏡組織との関係についての考え方である。これを本実験の結果から考察すると次のようになる。

(1) 共晶温度での溶鉄中の酸素量とは別にそれよりも高温で溶鉄が酸化されると過冷は促進される。

(2) 酸化は今までも云われていたように溶体からの黒鉛の晶出に影響するが同時にまた初晶オーステナイトの晶出にも影響する。

(3) 溶体からの黒鉛の晶出については微小黒鉛核説とならんで珪酸塩核説があるが、介在物の多いはずの酸化溶解で黒鉛晶出が促進された結果は得られず、高温の熔融状態で、C原子と隣接して作用する酸素原子の影響を検討する必要がある。

(4) Fe-Fe₃C系共晶点でレデブライトが晶出しこれが冷却途中で分解して共晶状黒鉛となるとの説^{1,2,3)}には負の結果が得られた。

以上の所見を結論として断定するにはこれからの実験結果を待たねばならない。(1)については酸化・非酸化溶解の凝固終了までの冷却速度と過冷度の関係を実験すること。(2)以下についてはFe-C・Fe-Si・Fe-C-Siの純粋系について酸素のaffinityについて実験すること、酸素はガス状・介在物・Fe化合物の形態で溶体に存在するから温度・時間との関係から実験することなどである。

溶鉄中の酸素は重要な研究課題であるが、酸素量が

微量なこと、分析方法・試料の調製法に確実な方法がないなどの理由で、定量的実験は最近までなされていなかった。本実験結果のようにその分析値が溶解条件・温度・時間によって変動し易いこともその理由となろう。しかし本実験結果の如く組織への影響は重要である。これからの実験では溶体中の酸素原子の挙動についてさらに基本的に進められるべきであろう。

終わりに、日本製鋼所室蘭製作所研究所の前川・中川両博士をはじめ、この実験に御協力頂いた同研究所の諸氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 田中：苫小牧高専紀要第3号
- 2) H. Morrogh, W. J. Williams : J. Iron & Steel Inst., 176 (1954) 378
- 3) G. J. Shaw, V. Kondic : Foundry Trade Jour., 95 (1953) 473
- 4) A. Berman, V. Kondic : J. Iron & Steel Inst., 176 (1954) 387

昭和42年12月18日受理