

論 文

熔鉄の改良研究(II)*

(各種ガス吹込みについて)

鳥取友治郎**

THE IMPROVEMENT IN PROPERTIES OF MOLTEN IRON (II)

(By Blowing of Various Gases into Molten Iron)

Tomojiro Tottori

Synopsis:

The changes in some properties of cast iron treated by blowing of various gases (N_2 , coke gas, H_2 , air, CO_2 and O_2) into the molten state were investigated.

(1) By the blowing of reducing gases such as H_2 and coke gas, the fluidity of molten iron increased and the precipitation of flaky graphite was accelerated. The above mentioned phenomena were distinct in the B. F. iron containing of Ti, V and other impurities.

(2) By the blowing of N_2 , air and CO_2 gases into the B. F. iron, the fluidity decreased, but the changes in other properties of the iron were not nearly observed. On the other hand, in a charcoal iron the structure was changed into the non-uniform fracture with fine graphite and at the same time the fluidity and tensile strength decreased.

(3) By the blowing of O_2 into B. F. irons⁶⁾, impurities such as Ti, V and etc. decreased, and moreover the mechanical properties were improved so as to show the character near to that of charcoal iron.

(4) The cast iron made of charcoal iron was easily nodulized by magnesium treatment after the blowing of H_2 or coke gas, whereas that of B. F. irons containing the amount of impurities were more easily nodulized after the blowing of O_2 . Perhaps the reason of this phenomena was as follows: it had been known that oxygen and impurities such as Ti, As, V and etc. prevented the nodulizing of graphite by magnesium. By the blowing of O_2 into B. F. irons containing the amount of impurities, some of the impurities decreased but the oxygen-content did not increased. On the other hand, as charcoal iron did not contain impurities, the deoxidation by reducing gases gave the good effect for nodulizing of graphite.

I. 結 言

鑄鉄におよぼすガスの影響を調べるために熔鉄へ種々なガスを吹込むことについて古くは 1936 年に A. L. Norbury and E. Morgan¹⁾ 氏等が主として含 Ti 鑄鉄へ CO_2 および H_2 ガス吹込みを行い破面、組織変化を調査している。しかしその他の多くは鑄物の巣や欠陥におよぼすガスの影響²⁾³⁾、ガス含量⁴⁾に関するものである。最近飯高氏⁵⁾は H_2 , O_2 , 空気および Cl_2 ガスを熔鉄にバブリングさせ鑄鉄の遺伝性について報告しているが、鉄鉄性質におよぼす各種ガス吹込みの影響に関する系統的な研究は少ないようである。著者は組成並びに性質の異なる木炭鉄および高炉鉄 2 種の熔鉄に N_2 , C (コ

ークスガス), H_2 , Air, CO_2 および O_2 等のガス吹込みを行い、破面、組織、機械的性質、流動性並びにガス吹込み後の Mg による黒鉛球状化能を調べ鉄鉄の種類とその性状について考察した。

II. 試料及び実験方法

使用原料鉄の組成は Table 1 に示すごとく木炭鉄 (A鉄) は低 Si でかつ P, Ti, Al, V 等不純元素少なく高炉鉄 2 種のうち C鉄は P, Ti 含量高く B鉄は比較的低いものである。

* 昭和 30 年 4 月本会講演大会にて発表

** 富士製鉄釜石製鉄所, 研究所

Table 1. Chemical composition of pigs.

| Pig | Mark | C | Si | Mn | P | S | Ti | Cr | Cu | Al | V |
|--------------|------|------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Charcoal pig | A | 3.75 | 0.98 | 0.44 | 0.05 ₆ | 0.02 ₄ | 0.01 ₈ | 0.01 ₆ | 0.09 ₁ | 0.03 ₁ | 0.01 ₈ |
| B.F. pig-1 | B | 3.96 | 2.48 | 0.54 | 0.16 ₂ | 0.02 ₂ | 0.13 ₄ | 0.01 ₀ | 0.16 ₀ | 0.03 ₅ | 0.03 ₉ |
| B.F. pig-2 | C | 3.90 | 1.74 | 0.52 | 0.21 ₈ | 0.02 ₁ | 0.21 ₆ | 0.03 ₆ | 0.09 ₄ | 0.05 ₃ | 0.02 ₁ |

銑鉄 1 kg を黒鉛ルッポ (2番) 中にてクリプトル炉を用いて約 1350°C で溶解し、9mmφ シリカチューブを用いて約 13l/mn の割合で熔銑中に N₂, C, H₂, Air および CO₂ ガスをそれぞれ2分間吹込み約 1300°C にて 25mmφ の乾燥砂型に鑄造した。O₂ 吹込み処理⁶⁾ は上記と同様な条件で溶解し3分間吹込み後 Fe-Si および Fe-Mn 合金を用いて 1.0% Si, 0.2% Mn 添加を行い同様な温度で鑄込んだ。流動性試験については、一辺 7mm の三角溝を有する金型に湯溜部およびストッパーを取りつけたもので森田氏⁷⁾の方法と同様である。即ちガス吹込み処理せる熔銑を湯溜部に移し熔銑がある一定温度に達した後ストッパーを抜いて常温の金型に鑄込みその流れた長さを測定し流動性とした。この際の鑄込み温度は A銑 1200°C, B銑 1220°C, C銑 1200°C である。B銑の鑄込み温度を高くしたのは他のものより Si が特に高く融点高いためである。次に各種ガス吹込み処理後約 1350°C で Mg 0.1~0.6% 添加を行い Si 0.3% 接種後 30mmφ の乾燥砂型に鑄造して黒鉛の球状化能を調べた。この際使用せる Mg 合金は Mg (30~25%)—Si (35~40%)—Fe (10%)—Al—Cu 系の多元合金である。

III. 実験結果及び考察

Table 2 は各種ガス吹込みによる破面、組織、流動性および機械的性質の変化について調査した結果を総括

Table 2. Change of properties by blowing various gases.

| Blowing gas | Charcoal pig (A) | | | | | | B. F. | |
|-----------------|------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|--------|---------|-------------------------------|
| | Flu. mm | Section | Structure | R _B | T. S. kg/mm ² | E l. % | Flu. mm | Section |
| As remelted | 290 | uniform | F _G +P+F | 75 | 13.7 | 1.0 | 300 | ununiform slightly minuteness |
| N ₂ | 300 | ununiform partially refined | F _G +E _G +P+E | 78 74 | 10.8 | 1.0 | 300 | " |
| C | 360 | " | " | 78 73 | 11.8 | 1.2 | 370 | uniform rough |
| H ₂ | 380 | " | " | 78 75 | 10.0 | 1.2 | 410 | " |
| Air | 270 | " | " | 78 75 | 10.4 | 1.0 | 280 | ununiform slightly minuteness |
| CO ₂ | 270 | " | " | 78 75 | 10.2 | 1.0 | 280 | " |
| O ₂ | 300 | uniform | fine F _G +P+F | 77 | 14.0 | 1.3 | 310 | uniform |

F_G=Flaky graphite: E_G=Eutectic graphite: P=Pearlite:

的に示したもので、Photo. 1 は各種銑の再溶解のままのもの、H₂ および O₂ 吹込み処理せるものの組織を示す。

(1) 破面、組織およびその他の性質について

木炭銑および高炉銑等組成および性質の異なる銑鉄に各種のガス吹込みを行つた場合、それぞれ異つた性質の変化がみられる。一般に高炉銑ではコークスガスや H₂ 等の還元性ガス吹込みにより片状黒鉛の析出が促進され特に C銑では樹枝状微細黒鉛がよくのびた片状黒鉛に変化する。一方木炭銑 (A銑) では還元性ガス吹込みによりかえつて微細黒鉛がみられる片状黒鉛と微細黒鉛の共存せる不均一破面のものとなる (Photo. 1 参照)。

高炉銑への還元性ガス吹込みによる組織変化は、これらのガスが熔銑中の O₂(酸化物) による黒鉛微細化やモットル化を除去し片状黒鉛の発達を促進させること、また銑鉄中の Ti は酸化性ガスと共存の際に微細黒鉛を発生させるが還元性ガス下では Ti 含量多くても黒鉛は微細にならないことより高炉銑の内特に C銑に対し明瞭な組織変化が現われたものと考えられる。一方木炭銑での還元性ガス吹込みによる微細黒鉛の析出は過剰 H₂ による黒鉛微細化作用⁸⁾ によるものとみられる。また熔銑に Al を約 0.3% 添加した際 B銑および C銑では片状黒鉛がみられたのに対し木炭銑では逆に微細黒鉛となつた。これは木炭銑 (A銑) に対しては Al が黒鉛微細化作用として働き B銑および C銑では Ti や酸化物が多く

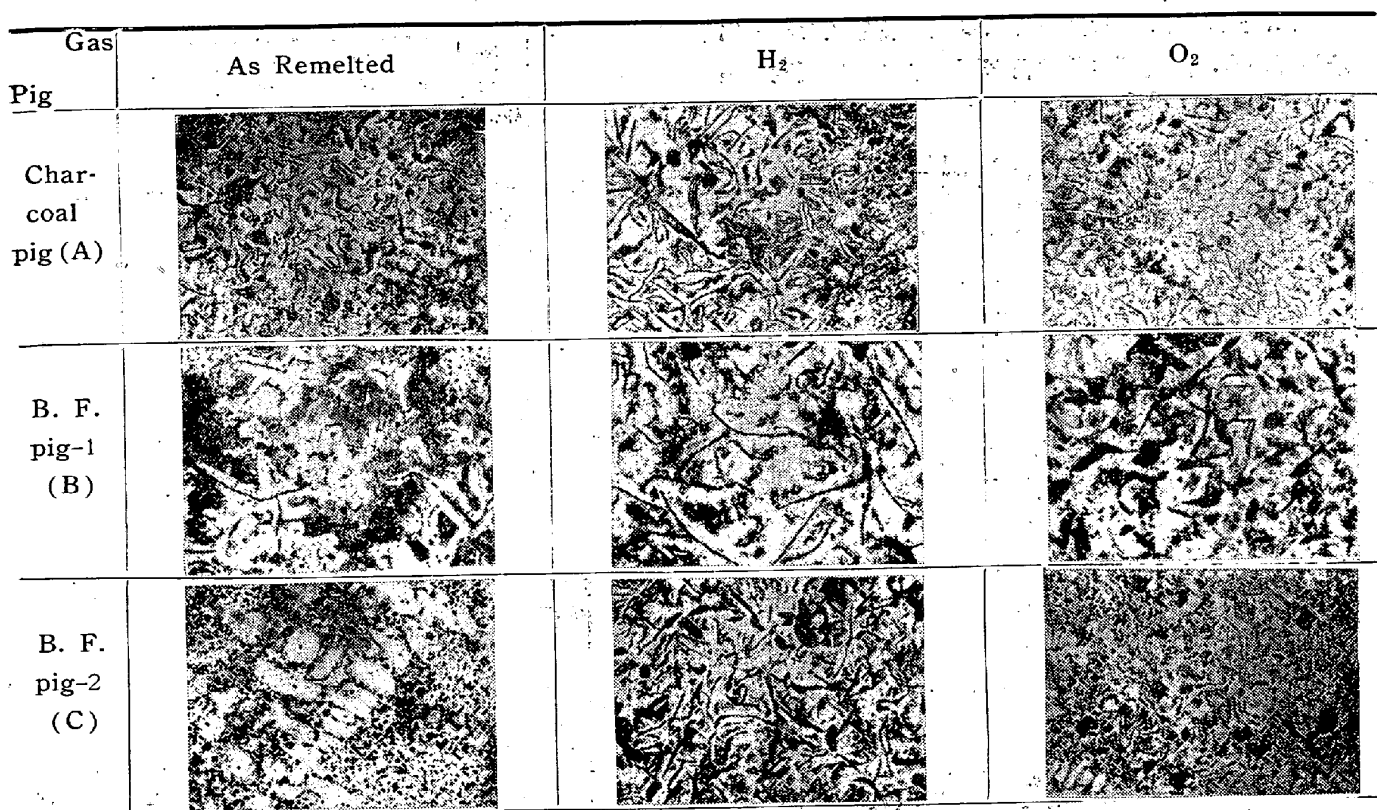


Photo. 1. Microstructure of pig irons treated with the blow of H₂ and O₂ gases.

含まれるために Al が Ti の黒鉛微細化阻害作用や脱酸作用としての効果を示し片状黒鉛の発達をうながしたものとみられる。

次に、熔銑への N₂ 添加は一般に窒化物が用いられ N₂ ガス吹込み法では熔銑に N₂ はほとんど作用しないといわれている¹⁰⁾。本実験でも N₂ 吹込み処理のものは再熔解のままのものに比べて大した変化は認められなかった。

Air および CO₂ 等の酸化性ガス吹込みを行つた場合 C 銑は再熔解のままと同様な樹枝状微細黒鉛を示し、A

銑および B 銑は片状黒鉛と共晶黒鉛の共存せる不均一破面を示した。O₂ 吹込み処理では先に報告⁶⁾したごとく熔銑中に O₂ の増加なく破面、組織共に均一なものとなっている。

Air および O₂ 吹込みの場合を除いてその他のガス吹込み処理による成分元素の変化はほとんど認められなかった。即ち O₂ 吹込み処理の場合には相当量の Ti, V 等特殊元素の減少があり、Air 吹込みの場合は幾分 Si および Ti の減少がみられた。

硬度および抗張力等におよぼす各種ガス吹込みの影響

| pig 1 (B) | | | | B. F. pig 2 (C) | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|-----------------------------|-----------|-----------------|-------------------|------------------------|----------------|-----------------------------|-----------|
| Structure | R _B | T. S. kg/mm ² | E l. % | Flu. mm | Section | Structure | R _B | T. S. kg/mm ² | E l. % |
| F _G +E _G +P+F | 75 | 13.9 | 0.8 | 340 | ununiform mottled | E _G +P | 89 | 23.0 | 0.5 |
| " | 75 | 13.7 | 0.8 | 340 | " | " | 88 | 19.9 | 0.6 |
| F _G +P+F | 76 | 13.1 | 1.0 | 370 | uniform rough | F _G +P | 83 | 14.6 | 1.0 |
| " | 76 | 13.9 | 1.0 | 380 | " | " | 84 | 15.4 | 1.0 |
| F _G +E _G +P+F | 77 | 14.1 | 0.8 | 300 | ununiform mottled | E _G +P | 88 | 22.3 | 0.5 |
| " | 77 | 14.1 | 0.8 | 310 | " | " | 86 | 22.5 | 0.5 |
| F _G +P+F | 77 | 16.3 | 1.4 | 340 | uniform | fine F _G +P | 86 | 18.2 | 1.2 |

F=Ferrite • =Hardness of refined part

をみるに、還元性ガス吹込みではC銑が最も大なる変化を示している。例えばC銑の再溶解のままでは硬度 R_B 89, 抗張力 23 kg/mm^2 , 伸び 0.5% で硬くて脆いものであるが, H_2 吹込みのものは R_B 84, 抗張力 15.4 kg/mm^2 , 伸び 1.0% で軟かく延性大なるものとなる。B銑は還元性ガス吹込みにより大した変化は認められないが, A銑では再溶解のままのものに比べて抗張力低下し硬度は共晶黒鉛部が高く片状黒鉛の大きく発達せる部分は低くて不均一となつている。Air, CO_2 等の酸化性ガス吹込みを行つた場合B銑, C銑は再溶解のままのものに比べて硬度, 抗張力, 伸びの値はあまり変化がみられないが, A銑では抗張力低下している。 O_2 吹込み処理せる場合, A銑, B銑ともに再溶解のままのものに比べて硬度, 抗張力, 伸び大となり, C銑では硬度, 抗張力幾分低下するが伸びは大となつている。これはC銑が再溶解のままでは樹枝状共晶黒鉛を有する硬くて脆い材質のものであるに反し O_2 吹込み処理したものは均一な片状黒鉛をもつ延性の大きなるものに変化したことを示す。このような O_2 吹込みによる性質の改良については前報⁹⁾に報告したものを参照して頂きたい。

次に流動性は再溶解のものに比べて還元性ガス吹込みにより一般に大となる。これは流動性を害すると考えられる氧化物等の還元除去作用によるものと考えられる。逆に酸化性ガス吹込み処理により流動性は害されるが, O_2 吹込み処理では再溶解のままのものと同程度変らない。

(2) Mg による球状化能について

各種ガス吹込み処理後 Mg 添加したものの黒鉛球状化能を Fig. 1~3 に示す。Fig. 1 はA銑, Fig. 2 はB銑, Fig. 3 はC銑のものを示す。

Fig. 1 に示すごとくA銑は Mg による黒鉛球状化が容易で再溶解のままのものは Mg 0.3% で完全に球状化が認められた。 N_2 および Air 吹込みのものは再溶解のままのものより幾分球状化困難で, コークスガスおよび H_2 吹込みのものは最も球状化しやすく, H_2 処理のものは Mg 0.1% でほとんど完全に球状化する。 O_2 処理のものは再溶解のままのものより幾分球状化能大であるがコークスガスおよび H_2 処理のものに劣る。

Fig. 2 に示すB銑については再溶解のままのものは Mg 0.6% で完全に黒鉛球状化を示し, N_2 およびコークスガス吹込みのものはそれと同程度の球状化能を示している。 H_2 吹込み処理せるものは Mg 0.45% で黒鉛球状化し幾分球状化能大であるが, O_2 処理のものが最も球状化し易く Mg 0.3% で完全に球状黒鉛の

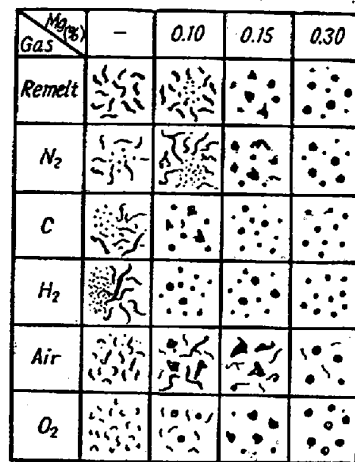


Fig. 1. Charcoal pig (A)

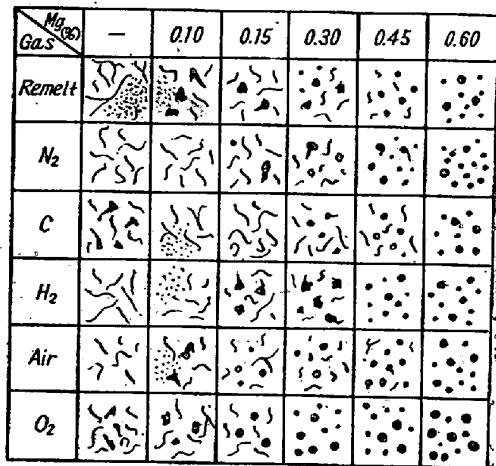


Fig. 2. B, F. pig 1 (B)

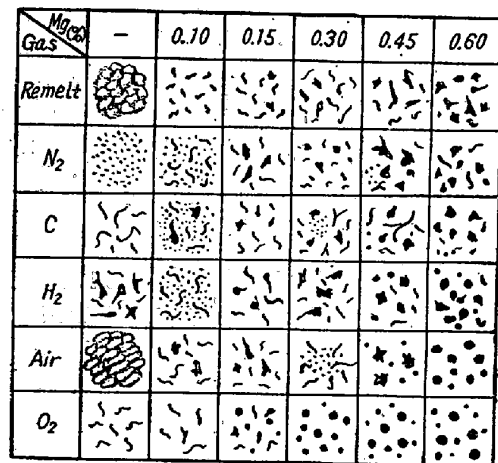


Fig. 3. B, F. pig 2 (C)

Fig. 1~3. Relations between form of graphite in the Mg treated iron and blowing gases.

みを示した。

次にC銑は黒鉛球状化の最も困難な銑鉄で Fig. 3 に示すごとく再溶解のままのものは Mg 0.6% でも球

状黒鉛はほとんどみられず塊状黒鉛を示す。N₂ および
 コークスガス吹込みのもの球状化能は再熔解のもの
 と大差が認められず、H₂ および Air 吹込みのものは Mg
 0.6% で球状黒鉛が相当みられ幾らか球状化能大であ
 る。O₂ 吹込み処理のものは著しく改良せられ Mg 0.3
 % で完全に球状黒鉛となり Mg 0.15% できえ幾らか球
 状黒鉛がみられ、ほとんど木炭銑の A 銑と同程度の球状
 化能を示す。

以上のことから H₂ および O₂ 吹込み処理のものは
 再熔解のものより Mg による球状化能は一般に大とな
 るがその程度が銑鉄の種類によつて異なる。即ち A 銑で
 は O₂ 吹込み処理のものより H₂ 吹込み処理のものの方
 が球状化容易であるに対し B 銑および C 銑では H₂ 処理
 のものに比べて O₂ 処理のものが著しく Mg による黒
 鉛球状化容易となる。これは B 銑および C 銑では H₂ ガ
 ス吹込みにより脱酸は行われるが化学組成はほとんど変
 化が認められないのに対し O₂ 処理のものは黒鉛球状化
 を阻害する Ti, V 等の不純元素が減少し、しかも O₂ 増
 加はほとんどなく Mg による黒鉛球状化が容易となつ
 たためであり⁶⁾、一方 A 銑のごとき不純物の少ないもの
 では O₂ 処理による熔銑改良の効果少なくなかつて H₂
 吹込みによる脱酸効果が Mg での黒鉛球状化をより容
 易にすることおよび最近 Hultgren and G. Österberg
 等¹¹⁾によつて可鍛鑄鉄および球状鑄鉄焼鈍の際 H₂ が黒
 鉛の球状化を助け球状黒鉛を多くするということが報告
 されているが、鑄造時の球状黒鉛生成の際にもこのよう
 に黒鉛の球状化を H₂ は助けるのではないかと考える。

A 銑で Air 吹込みのものが再熔解のものより球状化
 が困難であることは Air による酸化の悪影響があり、
 一方 B 銑、C 銑では再熔解のものに比べて Air 吹込み
 のものが Mg による球状化能はほとんど同程度かむしろ
 良好であるのは B 銑および C 銑のごとき不純物の多い銑
 鉄では Air 吹込みによる酸化の悪影響よりは不純物の
 減少 (Ti は幾分減じている) の効果が大であるためと
 みられる。コークスガス吹込みのものは H₂ 吹込みの効
 果と同様な傾向を示すが幾分弱い。N₂ 吹込みのものは
 再熔解のものと同程度か幾らか球状化し難い。これは
 N₂ ガス吹込み法では熔銑中に N₂ は含有され難く⁶⁾、
 たとえ含有されても黒鉛球状化には悪影響をおよぼさな
 ない¹²⁾ことよりしてむしろ N₂ 吹込みの際熔銑が空気と
 接する機会が多く酸化の影響によるものであろう。

IV. 総 括

組成および性質の異なる木炭銑 (A 銑)、高炉銑 (B 銑

および C 銑) の 3 種につき種々なるガス (N₂, C, H₂,
 Air, CO₂, O₂) 吹込みを行い破面、組織、流動性およ
 び機械的性質におよぼす影響を検討し、次いでこれらガ
 ス吹込み処理後 Mg による黒鉛球状化能について観察し
 た。

(1) 一般に還元性ガス吹込みは熔銑の流動性を増し
 片状黒鉛の発達を促進させ、抗張力は低下するが延性大
 となる。特に Ti 等特殊元素多く不純物の多い樹枝状共
 晶黒鉛組織を示す高炉銑はよくのびた片状黒鉛をもつも
 のとなり硬度、抗張力および伸びの変化も著しい。

(2) N₂, Air および CO₂ 吹込みのものは、高炉銑
 については再熔解のものと破面、組織および機械的性質
 とともにほとんど変わらないが、流動性は低下する。一方不
 純物の少ない木炭銑では硬度の幾分高い微細黒鉛を含ん
 だ不均一破面となり抗張力低下し流動性も悪くなる。

(3) O₂ 吹込み処理では高炉銑中の Ti, Cr, V 等
 の不純元素減少し片状および小塊状黒鉛をもつ均一な破
 面となり、一般に機械的性質は改良せられ木炭銑に近づ
 いた性質を示すものとなる。流動性は再熔解のものとは
 ほとんど変わらない。

次に各種ガス吹込み後 Mg 処理を行い黒鉛球状化能を
 調べた結果次のごとくであつた。

(4) 不純物の少ない木炭銑では H₂ 吹込みのものが
 最も球状化しやすく、ついで C ガス、O₂, N₂, Air 吹
 込みのもの順である。N₂ 吹込みのものは再熔解のま
 まのものと同程度で Air 吹込みのものはそれより球状
 化困難となる。高炉銑では O₂ 吹込み処理のものが著
 しく球状化しやすく木炭銑再熔解のものと同程度のもの
 となりついで H₂, Air, C ガス、N₂ 吹込みのもの順と
 なつている。これは不純物の多い B 銑、C 銑が H₂ や C
 ガス吹込みにより脱酸は起るが化学成分の変化はほとん
 どないのに対し、O₂ 処理のものは黒鉛球状化によくな
 い Ti, V その他不純物が減少した O₂ の増加もない
 ことより Mg での黒鉛球状化が容易になつたためであり
 一方 Ti, V 等不純物の少ない木炭銑では O₂ 吹込みに
 よる熔銑改良の効果少なく還元性ガスでの脱酸作用が後
 の黒鉛球状化を容易にすることおよび Hultgren and
 Österberg 等によつて報告されている H₂ の黒鉛球状
 化促進作用の影響にもよるのではないかと考える。

(5) Air 吹込みにより木炭銑は再熔解のままのもの
 に比べて球状化困難となるに反して高炉銑特に C 銑では
 逆である。これは木炭銑のごとき不純物の少ないものでは
 Air 吹込みによる酸化の悪影響がみられるに対し不
 純物の多い C 銑では酸化の悪影響よりは幾らかの不純物

減少 (Ti 等) の効果大であるために Mg による黒鉛球状化が幾分容易になるとみられる。

終りに本研究の遂行にあたり種々御指導と御鞭撻とをいただいた釜石製鉄所富永研究所長並びに青木研究員に対し厚く感謝の意を表するものであります。

(昭 30-6-13 寄稿)

文 献

- 1) A. L. Norbury and E. Morgan: J. Iron & Steel Inst., **134** (1936) 11, 237
- 2) 音谷登平: 鋳物の巣の原因と其の対策 (共立出版社)
- 3) 加山延太郎, 石野亨: 鋳物 **26** (1954) 10, 520
- 4) 大塚南夫: 鋳物 **26** (1954) 5, 253
- 5) 飯高一郎, 中村幸吉: 早大鋳物研究所報告(1954)

- 5, 4
- 6) 青木猪三雄, 鳥取友治郎: 鉄と鋼 **41** (1954) 4, 407
- 7) 森田志郎, 川島礼, 安田達: 鉄と鋼 **39** (1953) 3
- 8) C. A. Zapffe and R. L. Phebus: T.A.S.M. **41** (1949) 259-292
- 9) 沢村宏, 津田昌利: 鉄と鋼 **40** (1954) 3, 373
- 10) L. W. L. Smith, B. B. Bach and J. V. Dawson: Foundry Trade J. **96** (1954) 1957-8, 233
- 11) A. Hultgren and G. Östberg: J. Iron & Steel Inst., **167** (1954) 4, 351
- 12) 依田連平: 金属学会誌 **18** (1954) 4, 250

熔鋼及び鋼滓による造塊用煉瓦の侵蝕に関する研究 (II)*

(熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕—その 2)

前 川 静 弥**・中 川 義 隆***

STUDY ON THE CORROSION OF POURING-PIT REFRACTORIES BY THE MOLTEN STEELS AND SLAGS (II)

(Corrosion of chamotte brick by molten steels. Part-2)

Shizuya Maekawa, Dr. Sci. and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The authors studied on the effects of atmosphere and contacting time on the corrosion of chamotte brick by molten steels in sequence of report 1, and discussed the actual corrosion of runner brick by the molten steel from acid and basic open-hearth furnace.

The results obtained were as follows:

- (1) The corrosion of chamotte bricks by the molten steel were influenced by the atmosphere very much, and the oxygen in the air promoted the corrosion.
- (2) The oxygen oxidized the molten iron and manganese, and after these oxides diffused into the molten steel they promoted the corrosion. But corrosive ability of iron oxide was larger than that of manganese oxide, especially in case of low manganese content in the molten steel.
- (3) The longer the contacting time, the corrosion of chamotte bricks by molten steel were the more promoted.
- (4) In the actual corrosion of runner brick, by the molten steel from acid and basic open-hearth furnaces the authors demonstrated that the former corrosion was less than the latter, in consideration of the analysis of non-metallic inclusion in the molten steel just before pouring as well as seing from the analysis of floating slag in the mold.

* 昭和 28 年 4 月本会講演大会にて講演 ** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部理博

*** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部