

論 文

熔銑の改良研究(III)*

(熔銑へのスケール添加と O₂ 吹込み処理との比較)

鳥取友治郎**

THE IMPROVEMENT IN PROPERTIES OF MOLTEN IRON (III)

(The Effect of Mill Scale Addition in Comparison with the Case of Oxygen Blowing into Molten Iron)

Tomojiro Tottori

Synopsis:

The effect of mill scale addition into molten iron was investigated in comparison with the oxygen blowing process as reported previously (Tetsu-to-Haganè, Vol. 41, 1955, No. 4, p. 407). The scale was added at the high temperature (about 1450°C) into molten iron to decrease the undesirable effect of oxidation. As the results, it was found that by the treatment of adequate scale addition into molten iron the amount of Ti, and V in the iron decreased and so even the unsuitable irons as materials for ductile cast iron were easily nodulized by magnesium treatment after the scale addition, as well as in the case of oxygen blowing treatment. And also found that the above effects of the scale addition were inferior in comparison with the case of oxygen blowing treatment in which the temperature of molten iron rose remarkably.

I. 緒 言

熔銑への O₂ 吹込み処理により熔銑中の Ti, V 等の不純物が減少しかつ O₂ の悪影響もないので、熔銑の性質改良法として O₂ 吹込み処理が有効な方法であることを先に報告¹⁾²⁾したが、同じく熔銑の酸化処理として熔銑へのスケール添加処理も同様な効果のあることが期待されたので、この点について種々検討した結果、高温でのスケール添加処理は O₂ 吹込みと同様に Ti, V 等の元素を減少させある程度熔銑の改良をもたらすことが確められたので、熔銑へのスケール添加処理について O₂ 吹込みの場合と種々比較検討せる結果について報告する。

II. 成分、組織及び硬度変化について

試料 500g をクリプトル炉にて黒鉛坩堝を用いて溶解し次のごとき二種の処理を行つた:

酸素吹込み処理—1350°C で溶解し 9mmφ のシリカチューブにて 15l/mn の割で 1, 2, 3, 4, 5mn 間の O₂ 吹込みを行い、約 1350°C に下るまで保持後 25mmφ の乾燥砂型に鑄造。

スケール添加処理—1450°C で溶解しスケール 1~10

%までの添加を行い強く攪拌後約 2mn 間保持し約 1350°C で 25mmφ の乾燥砂型に鑄造。使用スケールの代表組成は FeO 65.3%, Fe₂O₃ 12.9%, Fe₃O₄ 19.2%, Fe 0.5%, MnO 0.5%, SiO₂ 1.1% で約 10メッシュに砕いたものを用いた。

この際使用せる銑鉄の組成は Table 1 に示す。又これら処理により O₂ 吹込みの場合は温度上昇著しく大であるが、スケール処理では温度の上昇がないのでスケールによる酸化の悪影響を少なくするためにスケール添加処理温度は 1450°C の高温で行つた。

銑鉄 A を用いて処理した際の成分、組織及び硬度変化の例は Table 2, 3, のごとくで、銑鉄 B を用いた場合は Table 4 に示すごとくである。

Table 2~4 から明らかのごとくスケール添加処理も O₂ 吹込みと同様に Si, Mn の減少と同時に Ti, V 等の減少がみられる。たとえば A 銑のものについてスケール添加 6% で Ti 0.230%→0.120%, V 0.024%→0.018% に減じている。又 O₂ 吹込み処理時間又はスケール添加の増加に応じて、上述の成分変化と同時に組織

* 昭和 30 年 10 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 pig irons (%)

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V
Pig A	4.08	2.02	0.58	0.20 ₈	0.02 ₆	0.03 ₁	0.23 ₂	0.02 ₄
Pig B	4.05	1.96	0.54	0.12 ₂	0.03 ₁	0.01 ₂	0.08 ₂	0.02 ₇

Table 2. Treatment of the oxygen blowing into molten iron (Pig A)

O ₂ blowing time (mn)	Chemical composition (%)								Fracture	Micro-structure	Hardness Rc
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V			
—	4.08	2.00	0.58	0.20 ₈	0.02 ₆	0.03 ₁	0.23 ₂	0.02 ₄	fine	Ge+P	10
1	4.03	1.66	0.50	0.21 ₀	0.02 ₇	0.02 ₇	0.20 ₁	0.02 ₀	fine	"	9
2	4.04	1.29	0.34	0.20 ₀	0.02 ₆	0.02 ₉	0.17 ₀	0.01 ₇	slightly coarse	Ge+G _F +P	7
3	4.06	0.94	0.24	0.21 ₂	0.02 ₇	0.03 ₁	0.09 ₂	0.01 ₉	coarse	G _F +P	4
4	3.96	0.48	0.18	0.21 ₀	0.02 ₆	0.01 ₃	0.05 ₁	0.01 ₂	mottled	L+G _F +P	38~50
5	3.47	0.22	0.12	0.21 ₅	0.02 ₈	tr	0.04 ₁	0.00 ₇	white	L	51

Ge=Eutectic graphite, G_F=Flaky graphite, P=Pearlite, L=Ledeburite

Table 3. Treatment of the scale addition into molten iron (Pig A)

Scale addition (%)	Chemical composition (%)								Fracture	Micro-structure	Hardness Rc
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V			
—	4.08	2.00	0.58	0.20 ₈	0.02 ₆	0.03 ₁	0.23 ₂	0.02 ₄	fine	Ge+P (Photo. 1)	10
1	4.03	1.95	0.55	0.20 ₉	0.02 ₆	0.03 ₂	0.23 ₀	0.02 ₂	"	Ge+P	9
2	4.02	1.76	0.52	0.21 ₀	0.02 ₇	0.03 ₁	0.20 ₀	0.02 ₂	slightly coarse	Ge+G _F +P	8
4	4.02	1.51	0.45	0.21 ₂	0.02 ₇	0.02 ₁	0.17 ₀	0.02 ₀	"	"	6
6	3.97	1.01	0.34	0.21 ₀	0.02 ₈	0.02 ₃	0.12 ₀	0.01 ₈	coarse	G _F +P (Photo. 2)	4
8	3.95	0.73	0.28	0.21 ₀	0.02 ₇	0.01 ₈	0.10 ₀	0.01 ₂	mottled	L (about 20%) + G _F +P	8~20
10	3.95	0.56	0.18	0.21 ₃	0.02 ₈	0.01 ₀	0.07 ₀	0.01 ₂	"	L (about 50%) + G _F +P	11~30

Table 4. Treatment of the oxygen blowing and scale addition into molten iron (Pig B)

O ₂ blowing time (mn)	Treatment of the oxygen blowing					Treatment of scale addition							
	Chemical comp.			Fracture	Micro-structure	Hardness Rc	Scale addition (%)	Chemical comp.			Fracture	Micro-structure	Hardness Rc
	Si	Mn	Ti					Si	Mn	Ti			
—	1.96	0.54	0.08 ₂	Coarse	Ge+G _F +P+F	—	—	1.96	0.54	0.08 ₂	Coarse	Ge+G _F +P+F	—
1	1.66	0.50	0.07 ₃	"	"	—	1	1.95	0.53	0.08 ₂	"	"	—10
2	1.31	0.32	0.05 ₆	"	"	—	2	1.77	0.50	0.07 ₈	"	"	—14
3	0.95	0.21	0.05 ₂	"	"	—	4	1.49	0.45	0.07 ₂	"	"	—4
4	0.42	0.17	0.02 ₀	mottled	L+G _F +P	—	6	0.99	0.35	0.04 ₆	"	L+G _F +P+F	2
5	0.25	0.13	0.02 ₀	white	L	—	8	0.71	0.28	0.03 ₅	mottled	L+G _F +P	6~20
						—	10	0.54	0.19	0.03 ₁	"	"	11~30

F=Ferrite

及び破面も変化し、A銑では共晶状黒鉛をもつ微細な破面から片状黒鉛を示す粗なる破面に変わり (Photo. 1 及び2参照) 更に Si の低下と共にレデブライイトの析出せるモットルから白銑となる。硬度は片状黒鉛の析出と共に一度低下しモットル化と共に著しく上昇する。このようなモットル化する前での片状黒鉛の発達と硬度低下は Table 4 に示した Ti 含量低いB銑についてもみられ、この場合には Si はむしろいくらか減少しているが、Ti 量はあまり減少してない範囲で片状黒鉛の粗大化と硬度低下を示している。

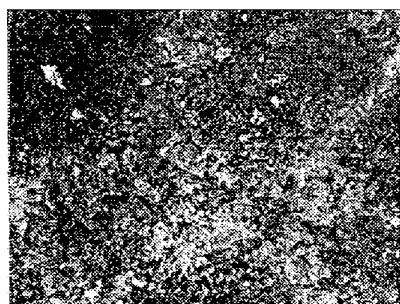


Photo. 1. Untreated
×100 (2/3)

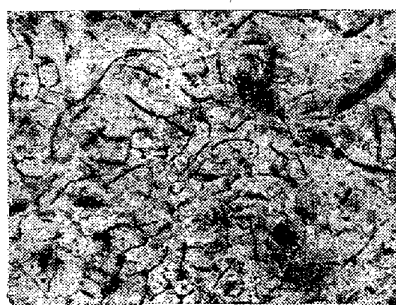


Photo. 2. Treated with
6% scale ×100 (2/3)

最近加山氏は熔銑の酸化による引け巣および組織変化に関する研究³⁾において、特に低温酸化によつて珪酸が増加したのために引け巣増加と共に共晶状黒鉛の発達および白銑化の進行が行われることを報告しているが、氏も高温での酸化処理および特に高C高Siのものでは酸化の悪影響少なく、ある程度の中庸

酸化の方が健全な鑄物となることを指摘している。本実験における原料は高C高Siのものでかつ O₂ 吹込みでの著しい温度上昇と、後の沈静並びに高温でのスケール処理における充分な攪拌とその後の保持沈静により酸化の悪影響なく、このような高C高Siの熔銑での、ある程度の高温酸化処理段階では黒鉛析出を促進し、硬度も低下すること、又A銑のごとく Ti の高いものでは Si 量の減少と同時に Ti の減少大で、Ti による共晶状微細黒鉛の影響が少なくなつて来たことが、片状黒鉛発達の大きな原因であるとみられる。このような硬度低下後硬度の上昇はC特に Si の減少によるレデブライイト析出のためであろう。

III. 機械的性質変化

上述の酸化処理による成分、組織変化について行つたと同様な条件で処理を行つた後、Fe-Si, Fe-Mn合金を添加して処理せざるものとほとんど同じ Si, Mn 含量にしたものについて機械的性質を調べた。これらの結果は Table 5 に示す。

Table 5 から明らかなごとく O₂ 吹込み及びスケール処理後 Fe-Si および Fe-Mn にて Si, Mn 量の減少を補うことにより再溶解のものに比べて Ti 含量は相当減じているが、Si, Mn 量は大差がない。このような酸化処理後、Si による接種作用と相まつて A銑では組織変化と同時に抗張力、硬度は減ずるか伸びは大となつている。B銑のスケール処理では再溶解のものともあまりかわらないが、O₂ 処理のものでは抗張力、伸び共に大となつている。

Table 5. Mechanical properties and conditions of treatment.

Kinds of iron	Conditions of treatment	Chemical composition			Microstructure	T. S. (kg/mm ²)	El. (%)	Hardness (Rb)
		Si	Mn	Ti				
A	No treatment	2.00	0.58	0.23	Ge+P	21	0.5	90
	Treatment of 6% scale and then 1% Si, 0.2% Mn addition	1.94	0.50	0.11	G _F +P	17	0.7	86
	O ₂ blowing for 3mn, and then 1% Si, 0.2% Mn addition	1.90	0.45	0.09	G _F +P	16	0.9	83
B	No treatment	1.96	0.54	0.08	G _F +Ge+P+F	13	0.8	75
	Treatment of 6% scale and then 1% Si, 0.2% Mn addition	1.86	0.47	0.05	G _F +P+F	14	0.8	75
	O ₂ blowing for 3mn and then 1% Si, 0.2% Mn addition	1.82	0.42	0.05	G _F +P+F	14	1.0	76

O₂ 吹込みによるこのようなデータはすでに報告¹⁾²⁾せるものと同じ傾向を示し、スケール処理は O₂ 吹込み処理には幾分劣っているが同様な効果を示す。スケール処理が O₂ 吹込み処理に劣ることは後述する Mg による黒鉛球状化能に対してもみられるところであり、スケール処理の場合は温度の上昇なく、O₂ 吹込み処理では温度上昇大で不純物の減少および除去が大なるためとみられる。B 銑に較べて A 銑が全体的に伸びの値低く、抗張力が高いことは A 銑に P, Cr 等の含量高いためにスタデイトの析出多くフェライトの析出がないことも大きな原因であろう。

IV. Mg による黒鉛球状化について

熔銑へのスケール添加によつて後の球状化処理が容易となることについてソ連の報告³⁾ および井上氏⁴⁾ 等の報告がみられるが、こゝでは O₂ 吹込み処理の場合と比較して検討してみた。使用原料銑は C 4.13%, Si 1.80%, Mn 0.64%, P 0.28%, S 0.02%, Ti 0.15%, のものと C 4.05%, Si 1.67%, Mn 0.43%, P 0.11%, S 0.02%, Ti 0.05% の二種を用いた。クリプトル炉にて 1 kg 熔解し酸化処理した後約 1350°C にて Mg 0.15%, 0.30% および 0.45% 添加, 0.2% Si 接種後 30mmφ の乾燥砂型に鑄込み黒鉛球状化能を調べた。この際使用せる Mg 合金は Mg(30%)-Si(40%)-Fe(10%)-Cu-Al 系の多元合金である。これらの結果は Fig. 1 および 2 に示す。

Fig. 1~2 より明らかなごとく Ti 含量高く球状化の困難な熔銑については、酸化予備処理により Mg での黒鉛球状化容易なものとなるが、Ti 含量低く球状化の良いものについては酸化処理による Ti の減少も少なく、特にスケール予備処理では球状化能はほとんど改良されない。スケール処理のものに比べて O₂ 吹込み処理せるものはより球状化容易なものとなつており、これは前にも述べたごとく O₂ 吹込みによる著しい温度上昇と不純物除去率大であるためと考えられる。

V. 総 括

熔銑へのスケール添加処理について著者が先に報告せる O₂ 吹込み処理法との比較のもとに成分、組織、機械的性質変化および Mg による黒鉛球状化能を検討した。

(1) 熔銑へのスケール添加量増加および O₂ 吹込み時間増大につれて Si, Mn 等元素の減少と同時に Ti, V 等不純元素が減ずる。O₂ 吹込みでは著しい温度上昇がみられるが、スケール処理では温度上昇がない。スケ

Preliminary treatment	Ti (%)	Mg (%)		
		0.15	0.30	0.45
Fe-Si-5g addition	0.15 ₀			
Scale 20g Fe-Si-5g addition	0.12 ₀			
Scale 60g Fe-Si-10g addition	0.08 ₀			
Blowing of O ₂ for 3mn, Fe-Si-10g addition	0.06 ₄			

Flaky graphite Nodular graphite

Preliminary treatment	Ti (%)	Mg (%)		
		0.15	0.30	0.45
Fe-Si-5g addition	0.05 ₆			
Scale 20g Fe-Si-5g addition	0.05 ₄			
Scale 60g Fe-Si-10g addition	0.03 ₀			
Blowing of O ₂ for 3mn, Fe-Si-10g addition	0.02 ₈			

Fig. 1~2. Relation between oxidizing treatment and nodulability of graphite by Mg.

ール処理温度は 1450°C の高温で行つた。

(2) O₂ およびスケールいずれの処理においても処理量増加と共に、Ti 含量高い銑鉄では共晶黒鉛をもつ微細破面から片状黒鉛をもつ粗なる破面となり、更に Si の減少につれてモットルおよび白銑となる。硬度は片状黒鉛析出と共に低下しモットル化と共に高くなる。Ti 含量低いものにも同様な硬度変化がみられた。これは本実験が高 C, 高 Si の原料を用い高温での処理であることより酸化の悪影響なく、このような高 C 高 Si 熔銑へのある程度高温処理段階では黒鉛の析出を促進し、Ti の高いものでは Ti の減少と相まつて片状黒鉛の発達をうながし硬度低下を示すものとみられる。

(3) 酸化処理後 Fe-Si および Fe-Mn を添加して処理せざるものとほとんど同程度の Si, Mn 量としたものについて機械的性質を調べた結果、Ti 含量多いものでは処理を与えることにより抗張力、硬度は低下するが伸び大となる。Ti 含量低いものではあまり変化がない。

(4) 酸化処理後 Mg による黒鉛球状化能を調べた結果 Ti 含量高いものではこれら処理を行うことにより球状化容易な熔銑となる。Ti 含量低いものではその効果少なくスケール処理ではほとんど変わらないが、O₂ 吹込み処理のものに幾分効果がみられた。

以上熔銑へのスケール添加処理には O₂ 吹込みの場合に比べて温度上昇なく種々の点で改良効果少ないけれども同様な効果のあることが確かめられた。

最後に種々御馳遣いたゞ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します。

(昭 30—10 月寄稿)

文 献

- 1) 青木猪三雄, 鳥取友治郎: 鉄と鋼 41 (1955) 4, 407
- 2) 鳥取友治郎: 鉄と鋼 41 (1955) 3, 191
- 3) 加山延太郎, 石野亨, 斎藤和夫: 昭和30年春期鑄

物協会講演会発表及び鑄物 26 (1954) 10, 520

4) 加山延太郎, 石野 亨: 鑄物 25 (1953), 8, 385

5) W. A. Sacharow: Litj. Proisw, Nr. 4 (1954) 23

6) 井上友喜, 森田志郎, 尾崎良平: 昭和30年春期鑄物協会講演会発表

大型炭素鋼鋼塊の Λ 偏析帯に就て (IV)

(偏析線欠陥と偏析きず)

河 合 正 吉*

ON THE Λ SEGREGATED ZONE OF LARGE CARBON STEEL INGOTS (IV)

(Defect in Segregated Line of Ingot and Segregation Flaw)

Masayoshi Kawai

Synopsis:

It was found in the first report that there were some times defects in segregated line of ingot such as sands and cavities appeared at the time of ingot solidification. In the course of forging, some of them disappeared by forging effect, while some of them remained as flaws in forged steel. The opinion that the latter are nothing but segregation-flaws of forging, is born out from comparing the result of observation about defects in segregated line of ingots with that about segregation-flaws of forging. In order to confirm this opinion, the author makes a complementary consideration about defects in segregated line of ingots, and investigates behaviours of defects in ingots and those of segregation-flaws in the course of forging and tries to describe theoretically the relation between segregation-flaws and type of annular segregations. Finally he describes the methods of reducing segregation-flaws on the basis of above-mentioned opinion in the form of conclusion.

緒 言

鋼塊には偏析線欠陥として偏析線サンドおよび空隙が存在することは第1報で述べた通りである。これらの欠陥の中には鍛造の際消失するものもあろうし、鍛鋼品の欠陥として残留するものもあろう。他方鍛鋼品の偏析帯には偏析きずの現れる事があり、その性状については第3報に述べた通りである。而してこの両者の性状を比較対照すれば、偏析きずの源が偏析線欠陥にある事に想到するであろう。この着想の妥当性はこれまで述べ来た処からもうかがわれるが、更に偏析線欠陥の生因に対する補足的な考察を行い、鍛造過程に於ける欠陥の挙動を調査し、他方第3報で述べた輪状偏析型と偏析きず(及

び砂)との関係がこの着想に基いて理論的に記述し得るか否かについて検討する事に依り、両欠陥の同等性を論ずる事とする。斯くしてこの同等性が確認されれば、偏析きずの正体も明らかとなり、理論的基礎の上に立つてその軽減対策も講じられるのである。

I. 鋼塊の偏析線欠陥

偏析線欠陥に関しては既に第1および第2報で述べたが、その際は偏析線の生因に重点を置いて説明したから改めて欠陥の生成に注目してこれを補足する事とする。

1. 偏析線に生ずる空隙¹⁾

* 三菱製鋼 K.K. 長崎製鋼所

¹⁾ 日本鉄鋼協会第40回講演大会に於て講演