

第 3 会 場 ( 転 炉 )

669.15782-198 : 669.787 : 543, 272.1

(55) 清浄 Fe-Si 合金について

東北特殊鋼

No. 64217

柏原 光陽・○和泉純夫・松本 二郎

東北大学金属材料研究所 PP/1693~1695

工博 音谷 登平

On the Clean Fe-Si Alloy.

Kōyō KASHIWABARA, Sumio IZUMI,

Jirō MATSUMOTO and Dr. Tohei OTOTANI.

I. 緒 言

従来、Fe-Si 合金中の酸素または酸化物の定量に関する研究は少なく、これらの最近の研究報告<sup>1-2)</sup>をみても、それらの方法が、一般化されていないことがうかがわれる。したがって Fe-Si 合金中の酸素含有量を追求し、酸素含有量とその合金の実用において現われる諸現象との関係を明かにした研究は、ほとんど見あたらない。

しかし、本講演会における別報のように、杉内、菅野らによつて、Fe-Si 合金中の酸素ガスおよび酸化物の、工業的精度での定量法が確立された。

著者らはこの方法によつて、Fe-Si 合金中の酸素ガスおよび酸化物の定量を行い、前述の酸素含有量とその合金の実用における諸現象との関係を、鑄鉄に関して研究し、酸素量の少ない Fe-Si 合金すなわち清浄 Fe-Si 合金の性質を明らかにした。

II. 成 分

供試 Fe-Si 合金の分析成分は、Table 1 に示すと

Table 1. Chemical composition of specimens.

Mark	C	Si	Al	Ca	Oxygen content (mt. %)	
					Value of gas analysis	Value of oxide analysis.
1	0.04	75.40	2.05	0.32	0.039	0.043
2	0.06	63.40	1.27	0.16	0.113	0.093
3	0.03	76.48	0.51	0.05	0.025	0.023
4	0.04	75.27	1.18	0.16	0.042	0.079
5	0.03	77.36	2.25	0.53	0.108	0.142
6	0.02	75.24	1.23	0.26	0.123	0.103
7	0.15	75.76	1.98	0.26	0.025	0.028
8	0.35	77.77	2.23	0.58	0.118	0.155
9	0.02	76.40	0.13	2.07	0.018	0.019
10	0.01	76.80	0.19	2.34	0.015	0.011
11	0.01	77.20	0.15	1.86	0.025	0.021
12	0.02	76.60	0.11	1.60	0.006	0.007
13	0.02	65.00	0.20	2.37	0.005	0.011
14	0.02	58.10	0.26	5.28	0.003	0.026
15	0.02	59.00	0.20	4.20	0.007	0.030
16	0.03	62.40	0.41	2.34	0.008	0.057
17	0.02	64.45	0.32	7.19	—	0.026
18	0.03	73.64	1.21	1.38	—	0.030
19	0.05	66.20	0.75	5.14	—	0.057
20	0.03	64.80	0.84	8.12	—	0.089
21	0.03	65.12	0.76	0.46	—	0.021
22	0.03	66.81	0.81	0.61	—	0.015
23	0.06	71.35	0.88	0.36	—	0.016

おりである。Table 1 の酸素含有量に示すようにガス分析による値と酸化物定量による値とは、ほぼ一致しているため、本報では分析値が全部出ている酸化物定量による酸素値によつて述べる。

供試 Fe-Si 合金中の酸素含有量は、0.005~0.155% と広い範囲のものである。この酸素分析において問題となるのは、そのサンプリングである。それは周知のように成分偏析および空気酸化の大きい合金であるため、当然その酸化物の偏析も大きくなると考えられるので、サンプルがその合金を代表するものでなければならない。

Fe-Si がある厚さに造塊された場合の上部層、中間層および下部層の酸素含有量の相違を調べたところ、中間層が最も低く、上、下両層はともに高くなつており、なかんづく上部層は下部層に比較して高くなる傾向がみられた。したがってサンプリングは、Fe-Si 合金がある厚さで造塊されるものとする、その規定位置における規定底面を含む鉛直方向の試料を採取し、それを分粒したものから四分法などによればよいものとする。本報におけるサンプリングは、分析法研究の都合上、それに近い方法として、合金の上・下表面酸化層を除いたものを、上、中、下の3層に分離し、各層から等量ずつ秤量して混合し分析試料としたものである。

さて供試 Fe-Si 合金の酸素含有量と、Al, Ca 含有量との間の関係について検討すると、Fig. 1 および Fig. 2 に示すとおりである。すなわち Al 含有量と酸素含有量の間には、正相関関係が認められ、酸素含有量の少ない Fe-Si 合金中の Al 含有量は低くなつていく。この Al と酸素含有量との関係は、すべての Fe-Si 合金に適用されるかどうかは判らない。その合金の製法などによつて、この関係は成り立たないかもしれない。Ca 含有量と酸素含有量の間には、相関関係が認められず、Ca の低い合金に酸素含有量の高いものもあれば、また低いものもある。

ここで供試 Fe-Si 合金中、酸素含有量がほぼ 0.025% 以下のものを清浄 Fe-Si と仮定すれば、清浄 Fe-Si には Al 含有の必要を認めず、それは Ca 含有量には無関係であることになる。

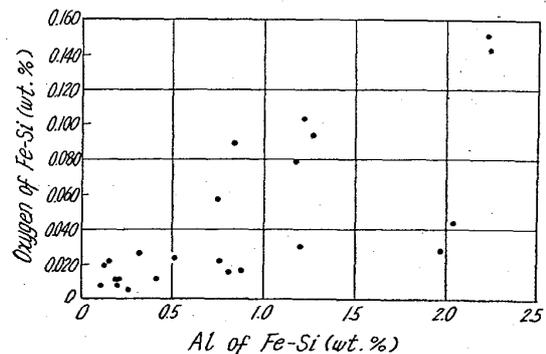


Fig. 1. Relation between Al content and oxygen content of Fe-Si.

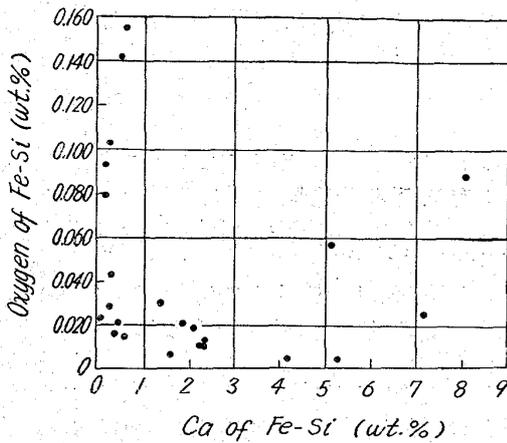


Fig. 2. Relation between Ca content and oxygen content of Fe-Si.

つぎに供試 Fe-Si 合金中、酸素含有量の高い Fe-Si 合金と清浄 Fe-Si 合金との酸素含有量の相違を、別の方法によつても確かめてみた。その方法は、大谷、三本木の研究による酸素ポテンシャルの差によつて生ずる起電力測定法<sup>3)</sup>で、その結果はつぎのとおりである。

Table 1 に示す記号 03 の供試 Fe-Si 合金を、炉体容量 500 kg の高周波誘導炉に 200kg、それに溶解媒体を目的とした鑄鉄 (C 3.4%, Si 2.1%) 20 kg を装入し、その溶落時 (溶湯温度 1,350°C) および最高溶解温度 1,450°C のスラグ精錬後 (溶湯温度 1,400°C) の溶解酸素量を測定したところ、それぞれ 0.016% および 0.009% となり、精錬後の溶湯の Si 含有量は 72.80% であった。

この溶解酸素量の測定においても、酸素含有量の高い Fe-Si 合金と清浄 Fe-Si 合金には、差のあることが認められる。

### III. 脱 酸 能

本報での脱酸能の意味は、脱酸剤もしくはそれと考えられているものを、被精錬 (もしくは精製) 溶湯に添加した後の結果的な脱酸度をさす。

規定同一条件による 2 溶解の溶銜に、それぞれ清浄 Fe-Si 合金および酸素含有量の高い Fe-Si 合金を添加して、溶銜中の酸素含有量の変化などを試験した。供試 Fe-Si 合金には、Table 1 に示す記号 05 および 16 を用いた。試験は 50kg 塩基性エルー式アーク炉において、素材として鋼屑 (C 0.46%, Si 0.19%, Mn 0.43%, P 0.010%, S 0.018%, Cr 0.02%, Cu 0.20% の組成のもの) を 100% 使用し、コークス粒による加炭溶解をし、溶銜中の C 含有量を 3.8~4.0%, S 含有量を 0.010% 以下、溶銜温度を 1,440~1,460°C に調整した後、炉中で Fe-Si 合金を Si 分で 0.9% 添加し、ただちに出湯し、出湯にさいして Fe-Si 合金を Si 分で 2.0% 添加する溶製過程において、つぎの 3 つの時期における溶銜中の酸素分析を行なつた。すなわち 1) 炉中 Fe-Si 添加前、2) 炉中 Fe-Si 添加後、および 3) 取鍋 Fe-Si 添加後とし、酸素分析は真空溶融法によつて行なつた。

試験の結果は、Fig. 3 に示すとおりとなつた。Fig. 3 に示すように記号 16 の清浄 Fe-Si 添加においては、

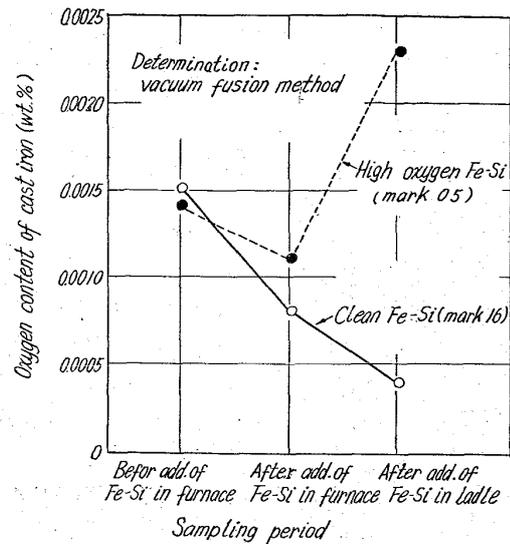


Fig. 3. Comparison between clean Fe-Si and high oxygen Fe-Si of deoxidizing faculty.

脱酸が大巾に進行し、取鍋添加後の鑄鉄は完全な球状黒鉛組織となつたが、記号 05 の Fe-Si 添加においては、取鍋添加において逆に酸素が増加し、その鑄鉄は片状黒鉛組織をなしていた。記号 05 の Fe-Si 中の酸素含有量は、Table 1 の氧化物定量の場合の値では 0.142% となつているので、取鍋添加における Fe-Si 合金による酸素の持込量は、溶銜に対して、0.0037% となる。この値は Fe-Si の取鍋添加前の溶銜中の酸素含有量 0.0011% に比較すれば、はるかに高いので、取鍋添加後の溶銜中の酸化物が、大部分浮上してもなお添加前より高い値となつたものと解釈する。これとほぼ同様な現象は、W. A. FISCHER<sup>4)</sup> も認めている。

### IV 総 括

以上を総括するとつぎのとおりである。

- 1) 供試 Fe-Si 合金中の酸素含有量は、0.005~0.155% の広い範囲内にある。
- 2) Fe-Si 合金中の酸素の偏析は大きく、造塊された合金の上、中および下部層によつて差があるので、分析におけるサンプリングは、その点を考慮しなければならない。
- 3) Fe-Si 合金中の Al 含有量と酸素含有量との間には、正相関関係が認められる。しかしこの関係は、その Fe-Si 合金の製造条件などによつて変わるかもしれない。
- 4) Fe-Si 合金中の Ca 含有量と酸素含有量との間には、何の関係も認められない。
- 5) 酸素含有量がほぼ 0.025% 以下の Fe-Si 合金を清浄 Fe-Si 合金と仮定すれば、清浄 Fe-Si には、Al 含有の必要を認めず、かつ 4) と同様に Ca、含有量とは無関係である。
- 6) 酸素含有量の高い Fe-Si 合金と清浄 Fe-Si 合金は、その溶解酸素量においても差が認められた。
- 7) 清浄 Fe-Si 合金と酸素含有量の高い Fe-Si 合

金との脱酸能を、規定の溶銑において比較したところ、前者の脱酸能は後者に比較して大きいことが認められた。その試験において、後者の取鍋添加後の溶銑中の酸素は、逆に増大した。この現象はその合金の酸素の持込量が、溶銑の酸素含有量に対して、大き過ぎたことによると解釈する。

文 献

- 1) B. MARINCEK, R. LIMPACH: Kongress-Vorträge (27. International Giesserei-Kongress Zürich 1960), p. 153~165.
- 2) 後藤, 武山: 金属学会講演概要 (昭和39年度春期大会), p. 139.
- 3) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 49 (1963), 1, p. 22~29.
- 4) W. A. FISCHER, H. SPITZER: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), 9, p. 523.

669.131.7; 669.111.225  
 (56) 鑄鉄における球状黒鉛生成の条件について No. 64218

東北大学金属材料研究所  
 工博 音谷 登平・○工博 丸山 益輝  
 東北特殊鋼 PP/695~1397  
 柏原光陽・和泉純夫・松本二郎

Conditions of Spheroidal Graphite Formation in Cast Iron.

Dr. Tohei OTOTANI, Dr. Masuteru MARUYAMA,  
 Kōyō KASHIWABARA, Sumio IZUMI,  
 and Jirō MATSUMOTO.

I. 緒 言

著者らは、最近大気中の溶解による溶銑に対して、単に、Fe-Si 合金を添加することによつて、完全な球状黒鉛鑄鉄が工業的に得られることを発表した<sup>1-3)</sup>。

従来球状黒鉛鑄鉄は、Mg, Ce および Ca などが球状化元素と考えられ、その添加によつて溶製されてきた。したがつて鑄鉄における球状黒鉛の主成機構に関する学説も、球状化元素の黒鉛に対する吸着説<sup>4)</sup>や転位説<sup>5)</sup>、またはそれら元素のカーバイド、酸化物および硫化物を、球状黒鉛核と考える核説<sup>6-8)</sup>などのように、球状化元素またはその化合物の存在に結びついているものが多い。

これらに対して谷村ら<sup>9)</sup>は、球状化元素として Ce<sup>141</sup> および Ca<sup>45</sup> を用い、ラジオオートグラフによつてその追求をしたところ、球状化元素は黒鉛に吸着せず、主として結晶粒界の共晶組織の中に濃縮していたと述べており、一方奥本ら<sup>10)</sup>は微小部 X 線分析装置によつて、Ce, Ca 処理した球状黒鉛鑄鉄の Ce, Ca の存在位置について探査したところ、Ce, Ca は黒鉛球の周辺に存在するものと考えられると述べている。

球状化元素の存在位置が何処にせよ、Si 添加によつて球状黒鉛鑄鉄が得られる事実から、鑄鉄における球状黒鉛の生成機構に関する研究の中で、球状化元素の存在に結びついたものについては、一概に是認するわけにはいかなくなった。しかし Si 添加による球状黒鉛鑄鉄の

製造において、一般に使用する Fe-Si 合金は精錬されたものであるので、精錬過程において CaO の分解に基づく Ca の混入があり、その量は通常 2~3% 程度である。したがつて純粋な Si 添加によるものではなく、球状黒鉛の生成においても混入 Ca の作用を無視するわけにはいかない。本来 Fe-Si 合金精錬の目的は、その酸化物含有量の減少にあつたが、はたして酸化物含有量の減少が、球状黒鉛の生成をもたらすものであるか、あるいは混入 Ca がそれを支配するものであるかが、本研究の焦点となつたわけである。そこで著者らは黒鉛球状化能がさまざまに異なる Fe-Si 合金中の、Ca および酸化物を定量し、球状黒鉛生成に対する添加 Fe-Si 合金中の酸素、Ca などの影響を調べ、それに基づいて球状黒鉛生成の条件を考察した。

II. 実験方法

普通の Fe-Si 合金とそれを精錬した Fe-Si 合金を、それぞれ規定同一条件の溶銑に添加し、その黒鉛の球状化能におよぼす添加 Fe-Si 合金中の酸素、Ca 含有量などの影響を求めた。

供試 Fe-Si 合金は Table 1 に示す普通の Fe-Si 8 種類 (記号 A-1~8) と、精錬 Fe-Si 15 種類 (記号 B-1~15) の計 23 種類である。

精錬 Fe-Si の中には、十分に精錬されたもののほかそうでないものも含まれている。なお Table 1 に示す合金中の酸素含有量は、酸化物定量による値である。

酸化物定量法は、本講演会において発表する菅野らによる別報に示す方法によつた。

これら供試 Fe-Si 合金は、何れも下記条件の溶銑 10

Table 1. Analysis and faculty of spheroidal graphite formation of Fe-Si.

Classification	Mark	C	Analysis (wt. %)				Faculty of spheroidal graphite formation	
			Si	Al	Ca	O	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
Usual Fe-Si	A-1	0.04	75.40	2.05	0.32	0.043	29.1	0.2
	-2	0.06	63.40	1.27	0.16	0.093	25.6	0.2
	-3	0.03	76.48	0.51	0.05	0.023	33.6	0.4
	-4	0.04	75.27	1.18	0.16	0.079	47.6	1.0
	-5	0.03	77.36	2.25	0.53	0.142	30.4	1.0
	-6	0.02	75.24	1.23	0.26	0.103	40.2	0.8
	-7	0.15	75.76	1.98	0.26	0.028	45.7	1.2
	-8	0.35	77.77	2.23	0.58	0.155	43.1	1.2
Refined Fe-Si	B-1	0.02	76.40	0.13	2.07	0.019	50.6	1.8
	-2	0.01	76.80	0.19	2.34	0.011	53.9	1.8
	-3	0.01	77.20	0.15	1.86	0.021	72.7	2.8
	-4	0.02	76.60	0.11	1.60	0.007	77.7	3.8
	-5	0.02	65.00	0.20	2.37	0.011	74.4	3.4
	-6	0.02	58.10	0.26	5.28	0.005	72.1	2.8
	-7	0.02	59.00	0.20	2.00	0.007	71.5	2.4
	-8	0.03	62.40	0.41	2.34	0.011	75.0	3.2
	-9	0.02	64.45	0.32	7.19	0.026	42.2	0.6
	-10	0.03	73.64	1.21	1.38	0.030	68.8	1.6
	-11	0.05	66.20	0.75	5.14	0.057	36.1	1.0
	-12	0.03	64.80	0.84	8.12	0.089	40.8	1.6
	-13	0.03	65.12	0.76	0.46	0.021	65.7	2.2
	-14	0.03	66.81	0.81	0.61	0.015	66.7	2.4
	-15	0.06	71.35	0.88	0.36	0.016	73.4	3.4