

# 鑄鉄中の酸素量測定の基礎的実験

藤川貴朗\*

## Basic Experiment on Oxygen Analysis in Cast Iron

Takao FUJIKAWA

### 1. はじめに

鑄鉄中の酸素は、表面活性元素として働き、含有量の適正值があり、それより多くても少なくても鑄鉄をチル化させる。しかしながら、鑄鉄溶湯中の酸素はその多くが酸化物になっていると考えられ、 $\text{SiO}_2$ は鑄鉄凝固中の黒鉛核生成に寄与すると言われている<sup>1)</sup>。

また、鑄鉄溶湯中の酸素量は、酸化物として存在する量と、溶湯中へ溶解している量(溶存酸素量)の合計(全酸素量)で表される。

これらの酸素量が鑄鉄の凝固にどのような影響を及ぼし、鑄鉄組織やその鑄造性に及ぼす影響はいまだ解明されていない<sup>2) 3)</sup>。

本研究では、鑄鉄中の酸素量の測定と、その酸素の存在形態を詳しく確認するための昇温分析の前段階として、まず酸素量測定のためのサンプリング条件および分析条件の違いによる、全酸素含有量の測定データを検討した。

### 2. 実験方法

銑鉄および戻りを配合して、塩基性ライニングによる高周波誘導炉により、表1(a~c)の鑄鉄を15kg溶製した。これをそのまま片状黒鉛鑄鉄(FC)として、または球状化処理して球状黒鉛鑄鉄(FCD)とし、カントバック用金型でチル化させ、または径30mmの丸棒砂型に鑄込んで黒鉛化させた酸素分析用試料を得た。この区別は表1の記号で示す。

これと比較検討するため、酸性( $\text{SiO}_2$ )ライニングした高周波炉にて、高純度銑を配合して、表1(d, e)の鑄鉄45kgを溶製した。

先端8mm径、基部15mm径の石英ガラス

\* 金属研究室

製サンプラーで溶湯をすくい、これを水冷してチル化及びそのまま放冷して黒鉛化させた酸素分析用試料を得た。

酸素分析用試料はいずれも機械加工により径3mm長さ4mm、質量0.5gとして、後の赤外吸収法による酸素分析に供した。

図1に赤外吸収法による酸素分析時における昇温条件を示す。基準条件(m3)と表記する)では一重黒鉛るつぼを用いて、図1のように一度に電流を流し、昇温分析は行わずに、全酸素量を測定した。全酸素量の基準はこれを採用する。

表1 溶製した鑄鉄の化学組成 (mass%)

溶解番号	記号	C	Si	Mn	P	S	Mg
a	1高	3.94	1.73	0.21	0.069	0.011	-
a	1高球	3.83	2.38	0.21	0.065	0.011	0.013
b	2高	3.93	1.8	0.22	0.08	0.012	-
b	2高球	3.85	2.59	0.22	0.074	0.011	0.013
c	1/14	3.65	1.84	0.2	0.083	0.034	-
c	1/14球	3.41	2.6	0.21	0.083	0.032	0.012
d	5-1	3.69	2.47	0.13	0.014	0.004	0.027
e	8-2	3.71	2.47	0.12	0.017	0.003	0.033

次に、図2に示すように、二重るつぼを用いて、予備加熱電力、初期電力、昇温時電力の条件を3種変えて全酸素量の分析を行った。

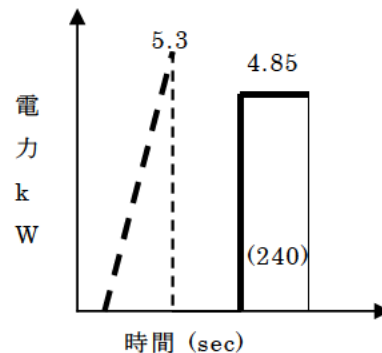


図1 全酸素量の昇温条件 (m3)  
破線は予備加熱条件を示す

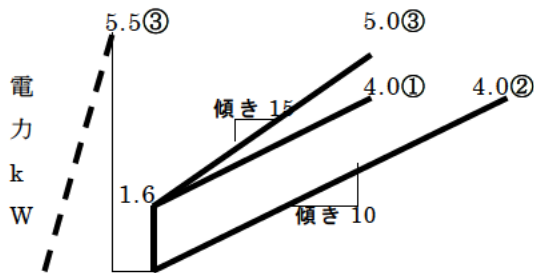


図2 全酸素量の測定昇温条件  
条件①②③を示す。  
①②の傾きは 10/sec, ③は 15/sec  
予備加熱は条件③のみ  
①③は 1.6kW までは急速加熱その後昇温

図3は、酸素窒素分析装置メーカーにより測定された一重るつぼ使用時の電力とるつぼ温度の関係を示す。図4には今回昇温分析に用いた二重るつぼによる電力とるつぼ温度の関係を示す。このようにるつぼの形状の違いによって試料の温度は変化するし、また、試料のサイズ、るつぼ内での姿勢によってもそれが変化することが予想される。

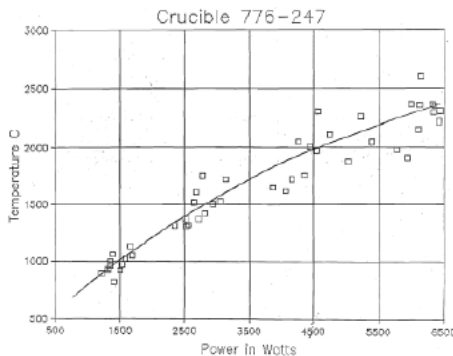


図3 一重るつぼ使用時の電力-温度関係

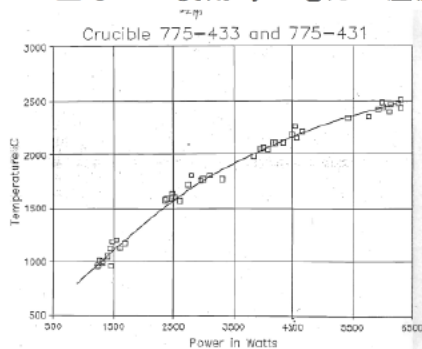


図4 二重るつぼ使用時の電力-温度関係

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 チル試料における酸素分析結果に及ぼす球状化処理の影響

表2 全酸素量の分析結果まとめ (ppm)

試料記号	試料の状態	全酸素量(m3)	昇温条件	全酸素量(昇温)
標準試料		24	①	22
連铸棒	黒鉛化		①	100
1高	チル	14	①	19
1高球	チル	13	①	8
2高	チル	18	①	19
2高球	チル	11	①	5
1/14	黒鉛化		②	44
1/14	チル		②	12
1/14球	黒鉛化		②	48
1/14球	チル		②	13
標準試料		30	②	32
5-1	チル	15	②	12
5-2	黒鉛化	39	②	34
標準試料		38	③	37
8-2	黒鉛化	25	③	33
8-1	チル	16	③	23
8-3球	チル	2	③	2

表2に全酸素量の分析結果をまとめて示す。図5に溶解 a,b (すなわち 1 高, 2 高) のチル試料における、条件①での全酸素量分析結果をまとめて示す。ここで行った昇温分析では、図5のように、分解して発生する酸素は、強度と時間の曲線で示される。チル試料では、条件m3における全酸素量と、昇温分析条件①における全酸素量に大きな差はない。また、条件①では初期加熱時(図4で換算しておおよそ 1200°C)において酸素が放出されていることが明らかである。元湯では電力 3 kW (1800°C) 付近で酸素の分解が起こるが、球状化試料ではそのピーク位置が低温側へシフトしていることが解る。これは元湯(FC)に懸濁していた酸化物が、Mg 処理により浮上しやすい酸化物に変化して、急速に溶湯から浮上、分離したためではないかと考えられる。球状化試料において、全酸素量の絶対値は 5 ~ 8ppm 程度まで激減している。

これらのことから、初期加熱時には吸着酸素、または試料中にボイドとしてトラップされている酸素の放出がかなり大きいことが解る。条件①では昇温に伴う酸素のベースラインの上昇(この場合はるつぼからのガス放出)が比較的少ない。また、チル試料では酸素のピークが比較的ブロードに拡がっており、図5の連铸棒(黒鉛化)のデータのような明らかな酸化物の分解ピークを示さない。これは

鑄鉄溶湯中で酸化物が必ずしも純物質ではなく、スラグ化している可能性を示唆している。球状化試料では分析中の Mg 蒸気による酸素の再トラップが考えられる。この現象は Mg 処理に起因するのであろうから避けられない。

### 3. 2 チル試料と黒鉛化試料での違い

図 6 に溶解 c (1/14) のチル試料，黒鉛化試料（径 30mm 丸棒中心部からサンプリング）の全酸素分析結果を示す。ここでは昇温条件②を試みたので，初期加熱がない。全酸素量はチル試料では 12ppm 程度であったものが，黒鉛化試料では 40ppm を上回る全酸素量を示した。このことは，鑄鉄が凝固する際，あるいはその後の高温状態において，酸素を吸収していることと考えられる。また，この条件下では酸化物の分解ピークが明瞭に現れる。今回は FC, FCD とともに傾向は変わらなかった。

鑄鉄中の酸素分析値は，黒鉛化している場合に，やや高温での保持や，長期の保存で増加することが知られていて，それが FC において顕著であるという報告がある<sup>4)</sup>。

酸素の分解のピークの同定は今回は検討できなかった。参考のために図 7 に鑄鉄中の酸化物の理論的な分解温度を示す。

鑄鉄溶湯中ではスラグ化していた酸素が，ゆっくりとした凝固中に酸化物として分離，あるいは凝固後に鑄型等から酸素をさらに吸収して酸化物を形成していると考えられるが，全酸素分析値に占めるその割合が大きく，溶湯中での個別の挙動は掴みがたい。

### 3. 3 酸化性耐火物で溶製した鑄鉄溶湯での確認および昇温条件③の検討

図 8 および 9 に溶解 d, e で溶製した鑄鉄の全酸素分析結果を示す。昇温条件は溶解 d では②で，溶解 e については③とした。③では，るつぼの予備加熱をあらかじめ行い，さらに初期加熱後，最大 5 kW まで昇温を続けたものである。この場合最高到達温度は 2250℃まで上昇している。図 8 では，先の溶解 c と酸素分析の挙動はほとんど同じである。すなわ

ちチル試料では，m 3 条件の基本値とそれほど変わらない値を示し，黒鉛化試料ではいずれも 34~39ppm へ全酸素量が増加した。ここでは黒鉛化試料は石英チューブの中で徐冷されているので，鑄型からのガスに接触はしていない。したがって，黒鉛化試料での酸素分析値の上昇は徐冷そのものによる酸化である可能性が高い。

図 9 では，初期加熱をおこないかつ最高到達温度を高めた条件の全酸素量分析結果が，るつぼの予備加熱を行ったにもかかわらず，酸素検出強度のラインのベースラインの上昇によって（すなわちこれが積分されると分析値となるので），m 3 条件と比べて増加を示している。

これらのことから，昇温条件は今回検討した中では②が適当であった，しかしるつぼの予備加熱は有用であるので，これを付加した②が良いということになる。ただし，酸素の分析では最高到達温度が 2000℃程度で十分であろうが，同時に窒化物の分析を行いたい場合はこの条件では不十分である。

## 4. まとめ

鑄鉄中の全酸素量測定のためのサンプリング条件および分析条件の違いによる，酸素含有量の測定データを検討した結果は以下の通りである。

(1) 鑄鉄中の全酸素量の分析はチル試料において行う必要がある。

(2) 昇温分析によれば，球状化した溶湯の酸素分解温度ピークは FC のそれより低温側へ移動する。これは酸化物の浮上により高温側の酸化物が減少したためと考えられる。

(3) 黒鉛化させた試料での全酸素量は，元の溶湯のチル試料での値より大きく増加する。これは高温状態に長期晒され，ゆっくりと冷却したことによる二次的な酸化と考えられる。

(4) 昇温分析の最高到達温度が 2500℃付近まで達した場合は，るつぼからのガス放出によると考えられるベースラインの上昇による影響が大きい。

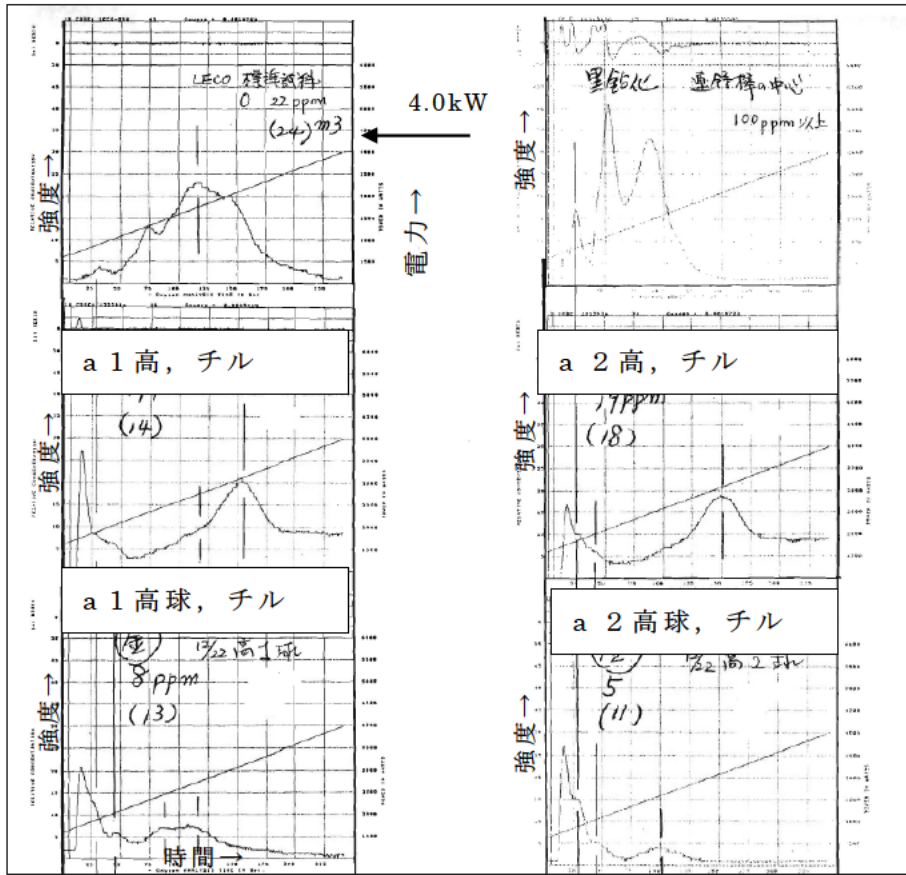
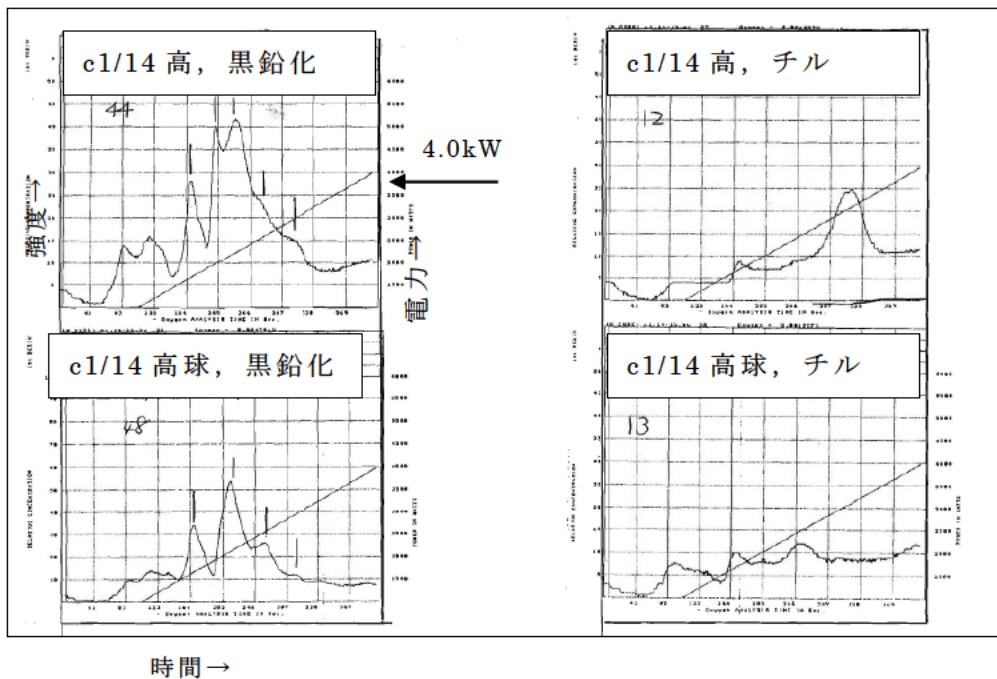


図5 溶解 a, b の酸素分析結果 (条件 1) 金型チル試料  
 ( ) 内は条件 m 3 での全酸素量 (ppm),  
 (電流値 1.6kW から 4.0kW まで昇温)



時間 →  
 図6 溶解 c の酸素分析結果  
 径 30mm 黒鉛化試料と金型チル試料の比較  
 (電流値 0 から 4.0kW まで昇温)

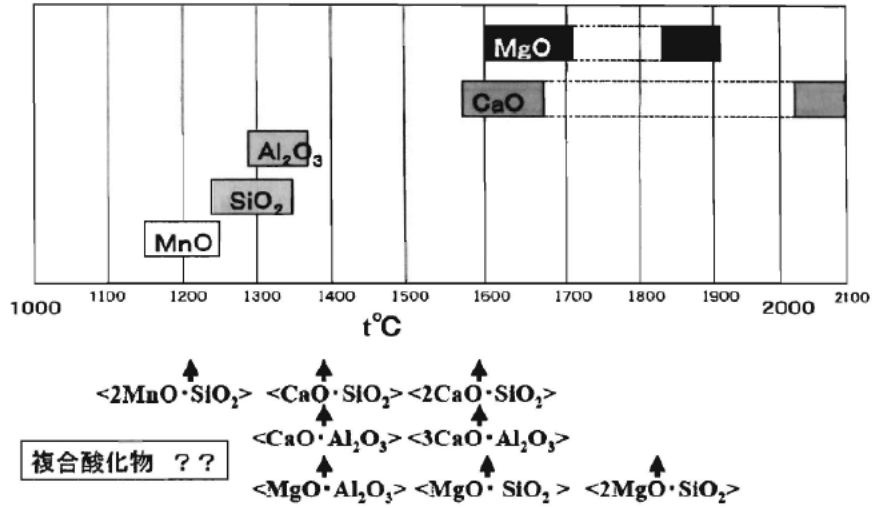


図7 理論的な酸化物の分解温度

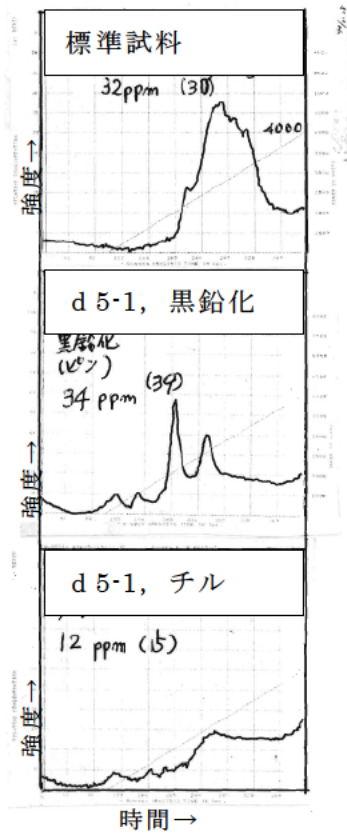


図8 溶解dの酸素分析結果  
黒鉛化試料とチル化試料の比較  
(電流値0から4KVまで昇温)

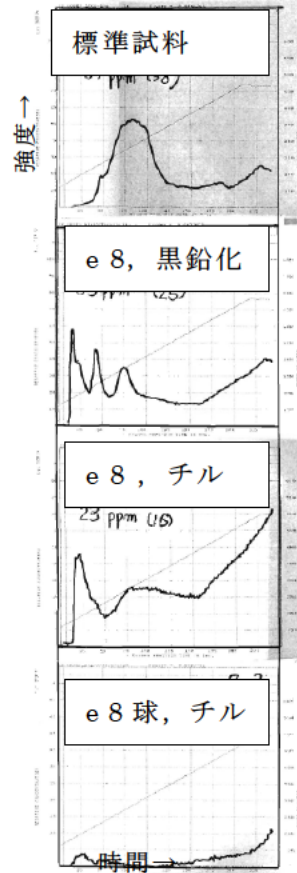


図9 溶解eの酸素分析結果  
(電流値1.6kWから5.0kWまで昇温)

## 謝辞

本研究は、平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業（サポイン）により、中国経済産業局から委託を受けた（財）ひろしま産業振興機構からの再委託により実施した「溶湯精錬（リファイニング）による鑄鉄の高品質化および低コスト化技術の開発」により行われた研究の一部である。本事業の認定企業は（株）木下製作所であり、委託先は、（株）ナニワ炉機研究所、広島大学、三重県工業研究所である。また、研究を指導された広島大学柳沢名誉教授および実験に協力された各位および、プロジェクトメンバーに感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 日本鑄物工業会：“鑄鉄の材質”（コロナ社）（1962）
- 2) 王麟ほか：“減圧処理による片状黒鉛鑄鉄の組織に及ぼす酸素の影響”。鑄造工学 77(9) p608-614(2005)
- 3) 岡田千里ほか：“低周波誘導炉における溶解条件と溶湯特性の関連”：鑄物 45(7) (1973) など
- 4) 水木徹ほか：“鑄鉄溶接部のピンホール発生に及ぼす溶接条件の検討”。鑄造工学 78(3) (2006)