

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「溶湯精錬（リファイング）による鋳鉄の高品質化及低コスト化技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成24年 3月

委託者 中国経済産業局

委託先 公益財団法人ひろしま産業振興機構

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	2
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の連絡窓	7
第2章 実機懸濁化合物除去装置および方法の開発	8
2-1 アーク・スラグ処理炉	8
2-2 制御方法	9
2-3 アーク・処理炉の操業過程	10
2-4 アーク・スラグ処理過程の成分変化	12
第3章 アーク・スラグ処理過程の酸素量と窒素量の変化	17
3-1 アーク・スラグ処理過程の酸素量の変化	17
3-2 アーク・スラグ処理過程の窒素量の変化	17
3-3 アーク・スラグ処理過程の課題と改善	18
第4章 酸素と窒素の昇温分析	18
4-1 アーク・スラグ処理過程における酸素の昇温分析曲線の変化	18
4-2 アーク・スラグ処理過程における窒素の昇温分析曲線の変化	19
4-3 昇温分析曲線と酸化物の形態	20
第5章 鋳鉄溶湯中介在物のEPMA、TEM観察	20
5-1 観察試料	20
5-2 EPMA観察	21
5-3 TEM観察	22
第6章 アーク・スラグ処理球状黒鉛鋳鉄の組織と引張り性質	23
6-1 球状化条件	23
6-2 引張り性質	24
6-3 アーク・スラグ処理球状黒鉛鋳鉄製造における材質管理	25
第7章 アーク・スラグ処理のドロス欠陥防止効果	26
7-1 ドロス欠陥試験鋳物	26
7-2 ドロス欠陥のEPMA観察	27
最8章 全体総括	28

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

鑄鉄の溶融金属は酸化物（ SiO_2 等）、硫化物（ MnS 等）、窒化物（ AlN 等）等の化合物を多く含みこれらが金属中に懸濁状態で存在する。この懸濁化合物が内部欠陥の発生、溶融金属の流動性低下、残渣等の表面欠陥、耐熱疲労性の低下、球状黒鉛鑄鉄を製造する際の黒鉛球状化の阻害等、鑄鉄の性能低下の原因となっている。

しかしながら、現在一般に使用されている鑄鉄用溶解炉（キューポラ、誘導炉）にはこれらの懸濁化合物を除去する機能はなく、純度の高い銑鉄と良質のスクラップを使用することでこれを防止している。そのため、製造コストに占める原材料コストの比率が高くコストダウンが難しいのが現状である。

本研究開発では溶湯段階でこれらの懸濁化合物を精錬除去（リファイニング）することによって廉価で低品位のスクラップから高品質で付加価値の高い鑄鉄を製造できる装置及び製造技術を開発することを目的とする。

また同時に、未だ解明されていない懸濁化合物が内部欠陥、溶湯の流動性に影響を与えるメカニズムについての解明を行ない、内部欠陥、溶湯の流動性を溶湯段階で定量的に評価できる管理指標を構築（簡易的な現場判定法の開発）することを目標とする。懸濁化合物の含有量と鑄鉄性能の定量的関係を把握することで、品質確保に必要な懸濁化合物の除去程度が設定可能となりコストミニマムで必要な品質を確保するための懸濁化合物除去装置の効率的な活用が可能となる。

懸濁化合物を除去することで鑄鉄の品質面での一番の課題である内部欠陥、残渣を低減でき、これによる溶湯の流動性向上により薄肉軽量化が可能となる。その結果、押湯の低減、湯道の短縮が可能となり歩留りの向上による低コスト化を実現すると同時に省エネルギー効果が期待できる。

また、スクラップに混入している懸濁化合物を溶湯段階で除去することで、今まで使用できなかった懸濁化合物を多く含む低品位のスクラップが使用可能となり、原材料コストが低減できると同時にスクラップの選択肢が広がる。このことはスクラップの管理状況が悪いために懸濁化合物を多く含んだスクラップの比率が高い海外での品質の確保に貢献でき鑄造業の海外展開を容易にする。

これらの点を踏まえた本研究開発の目標は表1-1の通りである。

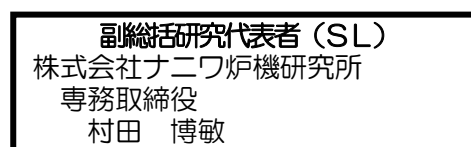
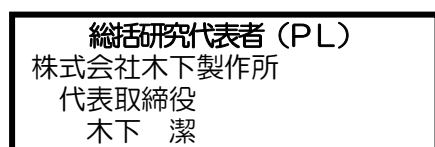
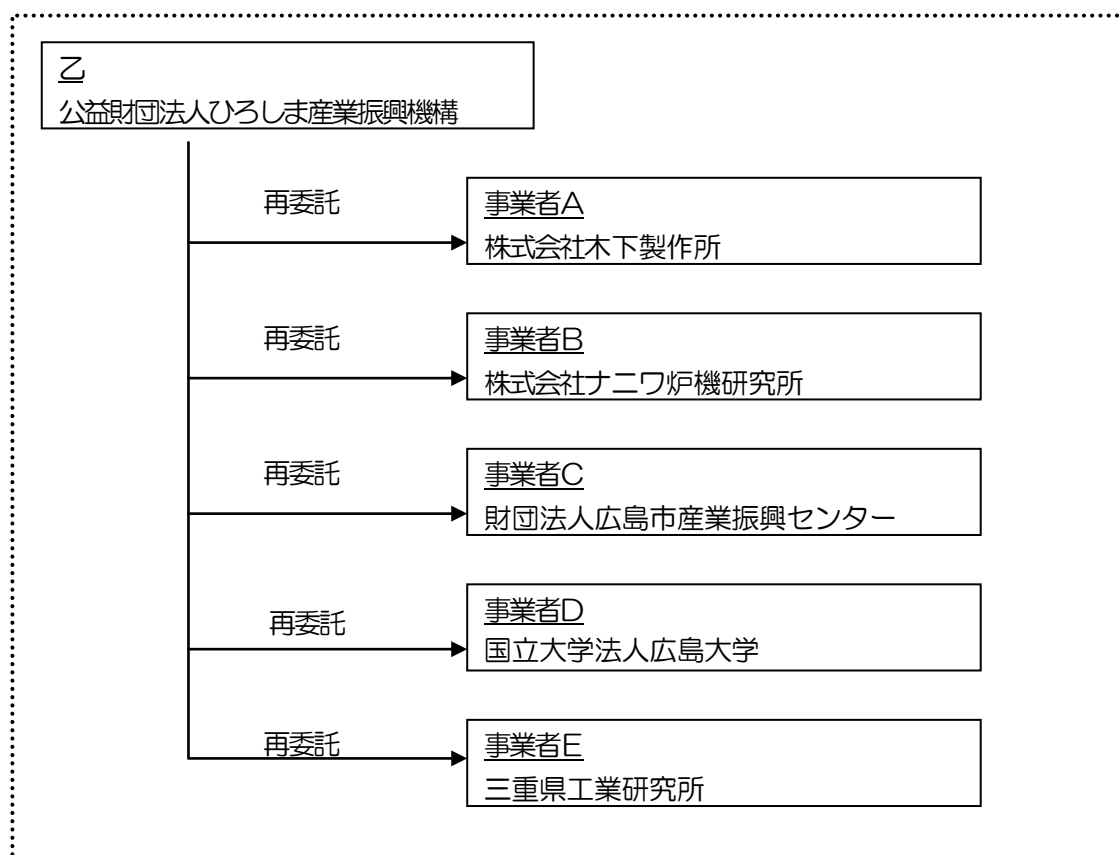
表1-1 研究開発の目標

研究テーマ	目標値
①懸濁化合物除去装置及び方法の開発	1. 成分 酸素含有量<20ppm 硫黄含有量<0.008% 2. 不良率 現状比50%以下 3. 加工取代 現状比50%以下 4. 鑄造歩留り 現状比25%向上 5. 製造原価 現状比20%低減
②懸濁化合物が鑄鉄性能の低下に影響するメカニズムの解明と管理指標の構築	品質確保に必要な懸濁化合物の除去程度を判定する現場判定法の開発

1-2 研究体制

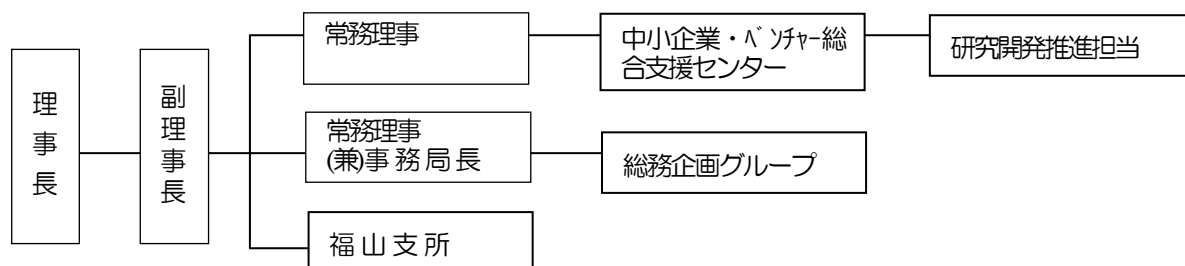
(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



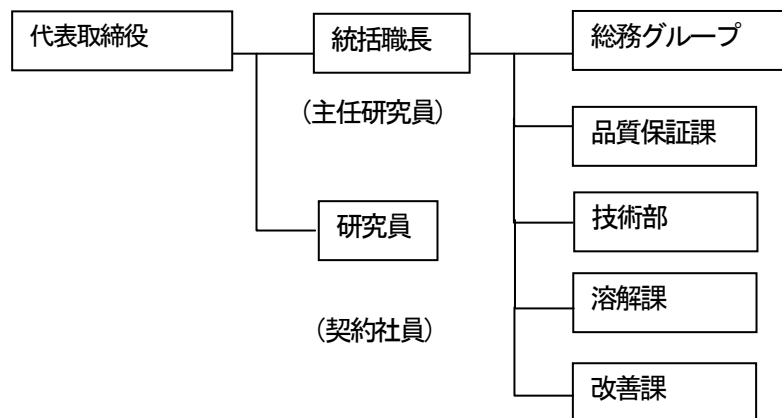
2) 管理体制

①事業管理機関 [公益財団法人ひろしま産業振興機構]

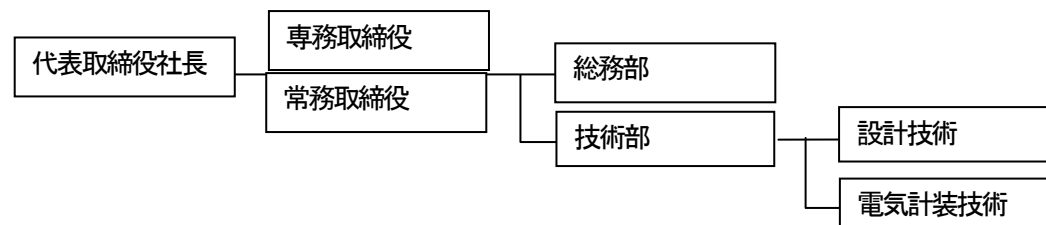


②（再委託先）

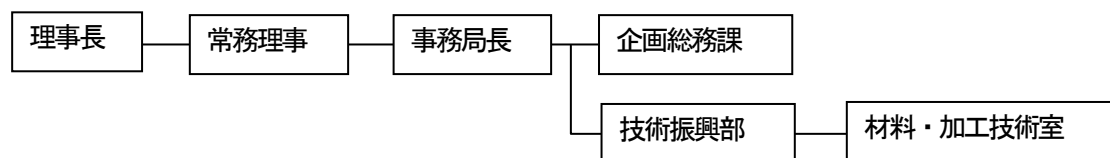
株式会社木下製作所



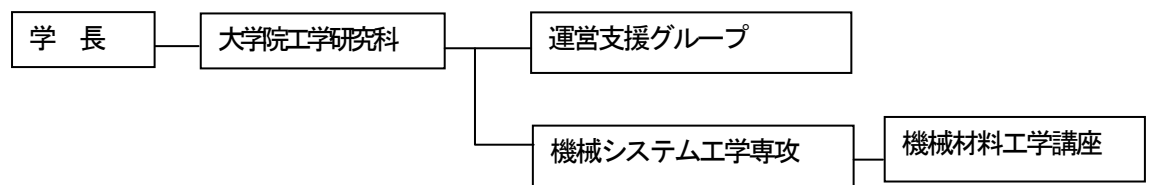
株式会社ナニワ炉機研究所



財団法人広島市産業振興センター



国立大学法人広島大学



三重県工業研究所



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】公益財団法人ひろしま産業振興機構

○管理員

氏名	所属・役職
渡辺 博之	常務理事
山縣 一郎	中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 マネージャー
池田 修	中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 参事
森川 祐司	中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 課長
打田 隼	中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 課長
藤瀬 一基	中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 課長
門永 吉章	中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 課長
松本 竜治	中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 主査

【再委託先】

株式会社木下製作所

氏 名	所属・役職
木下 潔	代表取締役
柳沢 平	研究員（契約社員）
笹木 正嗣	技術部 技術主任

株式会社ナニワ炉機研究所

氏 名	所属・役職
村田 博敏	専務取締役
山本 貢	設計技術 技術部員
野島 聡大	電気計装技術 技術部員

財団法人広島市産業振興センター（広島市工業技術センター）

氏 名	所属・役職
隠岐 貴史	技術振興部 材料・加工技術室 専門員
倉本 英哲	技術振興部 材料・加工技術室 技師

国立大学法人広島大学

氏 名	所属・役職
杉尾 健次郎	大学院工学研究科 機械システム工学専攻 機械材料工学講座 助教

三重県工業研究所

氏 名	所属・役職
藤川 貴朗	工業研究所 金属研究室 主幹研究員

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人ひろしま産業振興機構

(経理担当者) 中小企業・ベンチャー総合支援センター 研究開発推進担当 参事 池田 修
(業務管理者) 常務理事 渡辺 博之

(再委託先)

株式会社木下製作所

(経理担当者) 総務部 総務グループ 木下 典子
(業務管理者) 総務部 総務グループ 木下 典子

株式会社ナニワ炉機研究所

(経理担当者) 総務部 部長 斎藤 正善
(業務管理者) 常務取締役 村田 康博

財団法人広島市産業振興センター

(経理担当者) 企画総務課長 岩田 公正
(業務管理者) 技術振興部 材料・加工技術室長 四辻 博文

国立大学法人広島大学

(経理担当者) 工学研究科運営支援グループ研究協力担当主査 草田 憲一
(業務管理者) 工学研究科長 吉田 総仁

三重県工業研究所

(経理担当者) 工業研究所企画調整課 主査 浅生 高司
(業務管理者) 所長 河合 真

(4) 他からの指導・協力者名および指導・協力事項

氏名	所属	役職	備考
西川 松之	株式会社前川製作所	係長	アドバイザー
渥美 建夫	アイシン高丘株式会社QAセンター	副センター長	アドバイザー

1-3 成果概要

(1) 懸濁化合物除去装置及び方法の開発

- ①懸濁化合物除去前後の溶湯に対する鑄鉄性能（引張強さ、伸び）を満足する溶湯処理条件を実験により設定した。
- ②その条件で懸濁化合物除去前後の溶湯を処理し、流動性、内部欠陥、表面欠陥等とその他の鑄鉄性能の比較を行なった。
- ③懸濁化合物処理後の溶湯は流動性が良く表面欠陥が出難いことが分かった。
- ④実操業において品質を確保するための、溶湯精錬炉の操業条件についての知見を得た。

溶湯精錬炉操業条件

1) C、Si の調整

1800℃まで上げると下がる。→1650℃付近で保持、成分調整

（引張強さ↑、伸び↓） 目標 C : 3.7~3.8% Si : 2.7~3.0%

2) 球状化处理

残留Mgが安定しない→処理方法改善（ポット形状、加へ方法、受湯方法等）

（引張強さ↓、伸び↓） 目標 残Mg : 0.022%以上、球状化率90%以上

3) S量

・アークスラグ処理後 0.004%以下

・球状化处理後

添加したSの歩留まりが低い→添加方法検討

（薄肉部のチル化、 MgS、MnS等でスラグをされる？

引張強さ↑、伸び↓） 酸素量が低いとMgSが生成しやすい？

→スラグ分析

目標 S : 0.007~0.011%（球状化处理後）

4) Mn量

0.5%以上になると →原材料の配合比率を調整

（引張強さ↑、伸び↓） 目標 FCD450 Mn : 0.5%以下（0.4%以下が理想）

⑤溶湯精錬炉の操業手順についてまとめることができた。

溶湯精錬炉の操業手順

1) 高周波炉溶解 低品位スクラップ（ブロック状のもの）使用

↓

2) 溶湯精錬炉受湯 アークスラグ処理 10~20分 1650~1700℃まで昇温

低品位スクラップ（ドライ粉等）使用

↓

3) 成分調整（C、Si、Mn） 1650~1700℃で保持 5~10分

C : 3.7~3.8% Si : 1.9~2.2% Mn : 0.5%以下（FCD450）

S 確認（精錬度チェック）：0.004%以下

↓

4) 出湯、鑄込み 溶湯管理装置で球状化確認：85%以上

S 確認：0.007~0.011%

O 確認：適宜

↓

5) 製品検査 MT : 表面欠陥 UT : 内部品質、球状化 製品に応じて基準設定

↓

6) 出荷

⑥アーク・スラグ処理により低品位のスクラップを使用して表面欠陥が少なく流動性の良い高品質のダクタイル鋳鉄を製造できる目途がたった。

⑦操業における管理指標として溶湯中の硫黄含有量を使用できることが分かった。

(2) 懸濁化合物が鋳鉄性能の低下に影響するメカニズムの解明と管理指標の構築

①アーク・スラグ処理前後において溶湯中の酸素量は 10~20ppm から 2~3ppm へ低減されることがわかった。また、その主たるものは SiO_2 である。

②黒鉛球状化、接種においてかなりの量の酸素が球状化剤 (Fe-Si-Mg)、接種剤 (Fe-Si) から入ることがわかった。

③②において多量の酸素が入るにも関わらず、球状化、接種処理後の溶湯中の酸素量は 5ppm 以下と低くなっている。

④元湯の酸素量の多少に関わらず、球状化、接種処理後の溶湯中の酸素量に差は認められなかった。

⑤④において酸素量の差は認められない場合でも元湯の酸素量の低い溶湯により鑄造した試料の方が欠陥、流動性等の鋳鉄性能は優れていることがわかった。

⑥この原因はまだ特定されていないが、分析に差の出ない微量な酸化物量の差が原因ではないかと思われる、組織中の介在物の存在形態についても継続して調査を実施する予定である。

⑦アーク・スラグ処理においては C、Si が減耗する。操業においてこの調整を適切に行なえば今までにない高強度、高靱性のダクタイル鋳鉄が製造可能であることがわかった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

《事業管理機関》

広島県広島市中区千田町三丁目7番47号

公益財団法人ひろしま産業振興機構 研究開発推進担当マネージャー 山縣 一郎

TEL : 082-240-7712 FAX:082-504-7317 E-mail : yamagata@hiwave.or.jp

《研究開発代表者》

広島県広島市南区大州4丁目11-39

株式会社木下製作所 代表取締役 木下 潔

TEL : 082-285-2121 FAX:082-285-3071 E-mail : kinowrks@mint.ocn.ne.jp

第2章 実機懸濁化合物除去装置および方法の開発

2-1 アーク・スラグ処理炉

平成21年度に設計、製作した小型アーク・スラグ処理実験炉（以後、実験炉と記す）を使った試験により得られたデータを基にアーク・スラグ処理実機炉（以後、実機炉と記す）の設計・製作を行い、操業試験を実施した。試験により明らかになった装置面での問題点を検討し実用化に向けて装置仕様の手直しを行った。

平成21年度、実機設計のための情報収集を目的に設計・製作した小型実験炉の構造を図2-1に示す。平成21年度から設計を始め、平成22年度に作製した実機炉の構造を図2-2に示す。

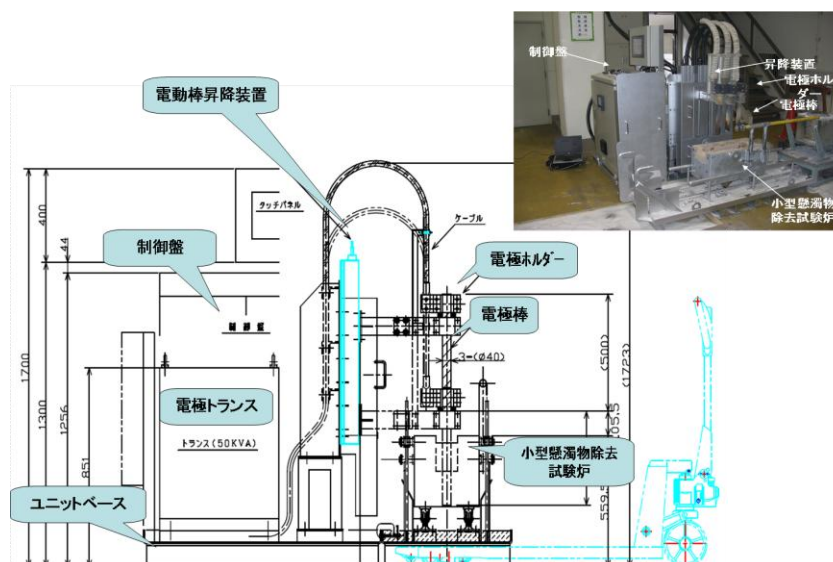


図2-1 アーク・スラグ処理実験炉の構成

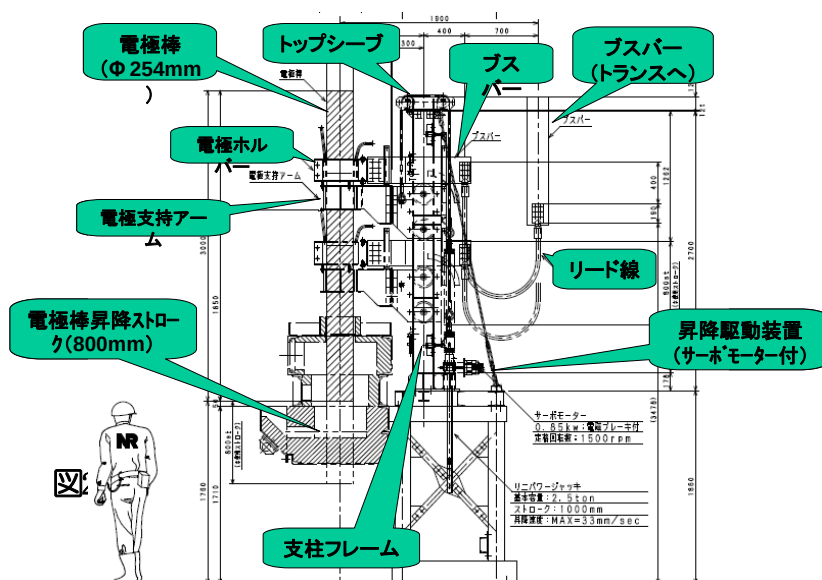


図2-2 アーク・スラグ処理実機炉の構成

実験炉で処理する溶湯を供給する高周波誘導炉の溶解量を最大15kg、実機炉で処理する溶湯を供給する高周波誘導炉の溶解量を最大1000kgと想定して炉体寸法を決定した。

2-2 制御方法

実験炉、実機炉両者の操業にあたり、適切な電圧と電流でアーク放電を途切れることなく継続させることが肝要である。図2-3に示すように、電極棒先端と溶湯との間隙が適切な大きさになったときに絶縁破壊を生じ、アークが発生する。アークのピンチ効果とプラズマ気流によって、電極棒先端の石灰（スラグ）と溶湯が流動を起こし、電極棒／溶湯間隙が変化し、電圧が一定のときこれに応じて電流が変化する。電極棒／溶湯間隙に石灰またはスラグが侵入して電気絶縁が起こったり、この間隙に溶湯が侵入して短絡（絶縁破壊）が起こったりするとアーク放電が断絶する。

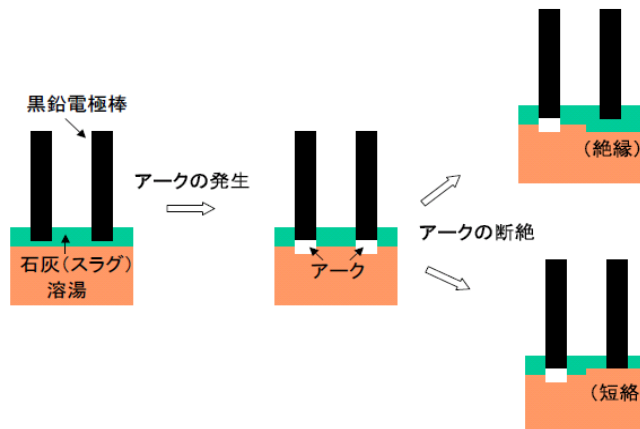


図2-3 アークの発生と断絶

アーク起動・継続操作は次のとおりである。

- ①初期アークが飛び始めるまで手動で電極を下降させ、アークが飛び始めたら自動に切り替える。
- ②各電極の目標電流値を設定する。目標電流値と設定されたディファレンシャルから電極上昇電流値と電極下降電流値を次式に従って割出し、

電極上昇電流値＝目標電流値＋ディファレンシャル

電極下降電流値＝目標電流値－ディファレンシャル、

各電極の電極電流値が電極上昇電流値より大きくなった場合に電極を上昇させ、各電極の電極電流値が電極下降電流値より小さくなった場合に電極を下降させる（図 2-4）。ここで、上昇速度・下降速度・上昇距離・下降距離・上昇下降判定時間はタッチパネルで変更できる。

このようにして本研究で製作した実験炉、実機炉ともに、一定電圧のもとで、電流変化に応じて電極上下位置を変えることによって電極／溶湯間隙を調節して、アーク断絶の回避と断絶後の再点弧を図った。操業においては、手動調節で得られた調節要点を制御値の設定に反映させ、手動アーク起動の後の自動運転がほぼ達成できた。

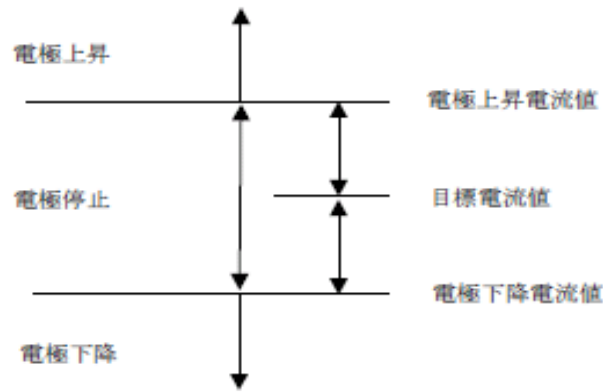


図2-4 電極停止・上昇・下降の条件

実験炉、実機炉ともに、初期のアーキ起動は手動の電極昇降によっているが、このアーキ起動も自動で行えるようになることが望まれる。現在、制御は電流値の適正化を目標にしているが、同時に電極ごとに電圧を適正化することが出来れば、さらに制御の精度を上げ、3電極の電流・電圧を平衡させて、力率を改善できるであろう。これらは、本装置の更なる改善のために残された課題である。

2-3 アーク・スラグ処理炉の操業過程

実験炉と実機炉を用いたアーク・スラグ処理の操業過程をそれぞれ図2-5と図2-6に示す。

実験炉の使用においては、高周波誘導炉で最大16kg溶解し、高周波誘導炉から直接アーク・スラグ処理実験炉に注湯して直ちに通電を開始した。溶湯が十分高温に達してアーク・スラグ処理を終了した後、アーク・スラグ処理実験炉からとりべに注湯（球状化・接種）して、とりべから鋳型に鋳造した。

実機炉を用いた操業は基本的に実験炉の場合と同じであるが、実機炉の場合に高周波誘導炉で溶解した溶湯を一旦取鍋に移し、取鍋を移動させてアーク・スラグ処理炉に注湯して処理を開始した点が実験炉の場合と異なる。

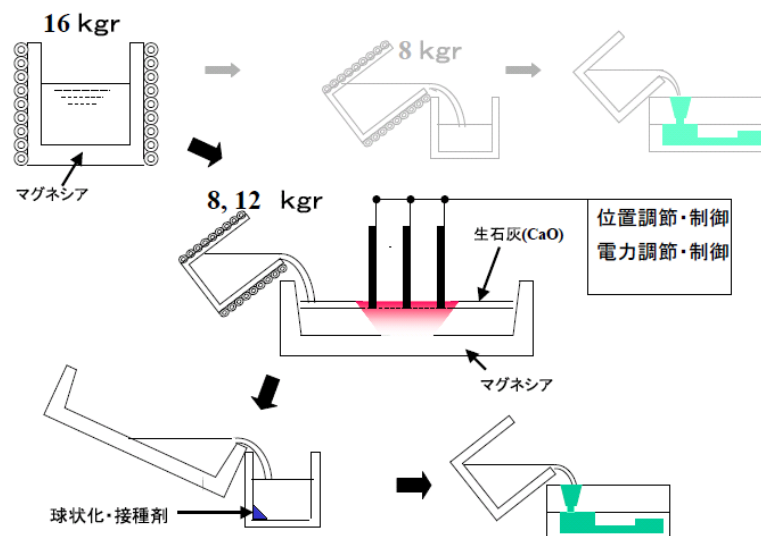


図2-5 アーク・スラグ処理実験炉の操業過程（模式図）

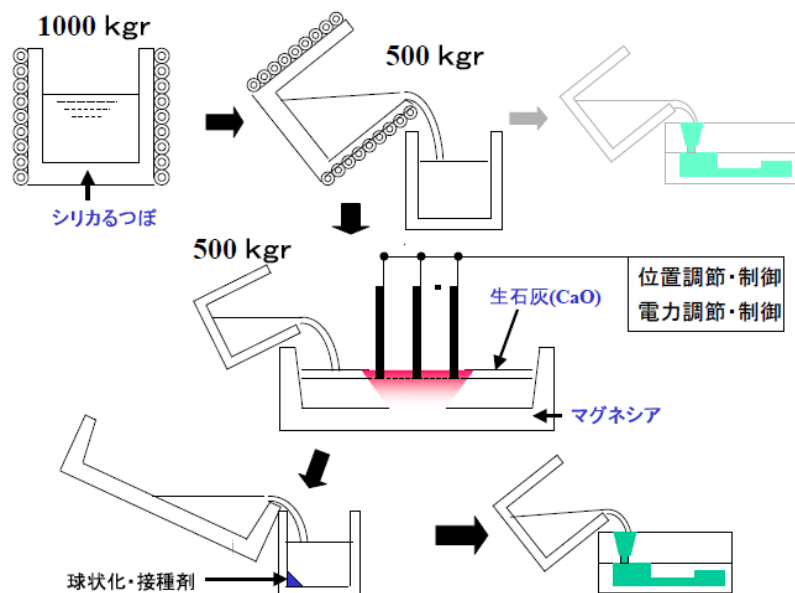


図2-6 アーク・スラグ処理実験炉の操作過程（模式図）

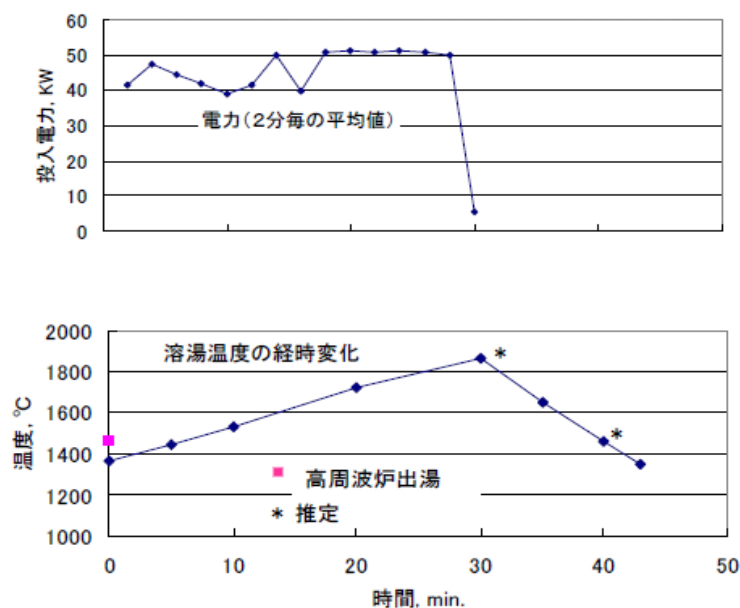


図2-7 投入電力と温度の経時変化（実験炉2010. 12. 18）

所定の温度で高周波誘導炉溶解された溶湯をアーク・スラグ処理実験炉に注湯した後、通電を行った（処理量12kgr）場合の電力と温度の経時変化を図2-7に示す。投入電力は前期に石灰の添加などによってアークの断絶と再点弧を繰り返したので投入電力は変動しがちであるが、後期では安定な電力量を示している。注湯後に約100°Cの温度低下を示した後、通電に伴って温度は上昇して最高温度は1800～1900°Cに達している。熱電対の測定限界が1800°Cであるので、これ以上の温度は上昇傾向からの推定値である。

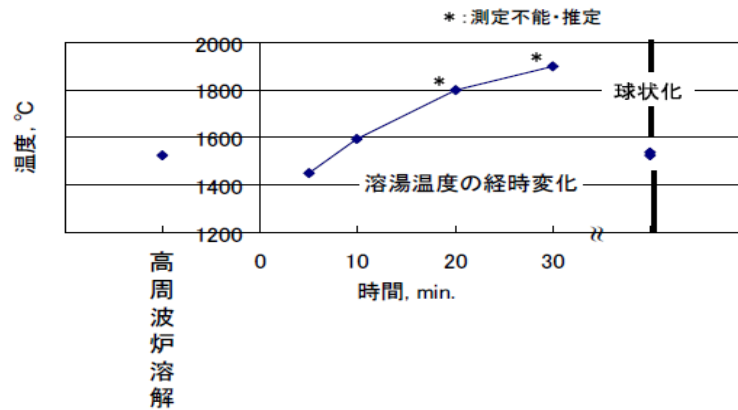


図2-8 投入電力と温度の経時変化（実機炉2010. 12. 18）

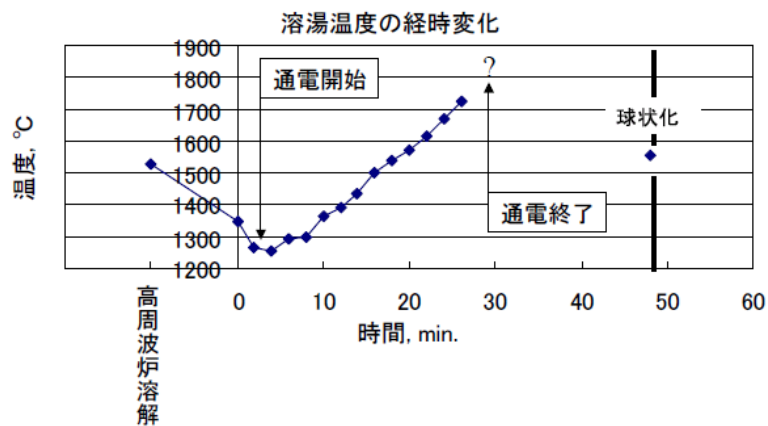


図2-9 投入電力と温度の経時変化（実機炉2011. 01. 22）

溶湯処理量500kgfの実機炉での温度測定例（図2-8）でも約30分で約1900～2000℃（推定）の溶湯温度が達成されている。注湯後の温度低下が大きい場合の測定例（図2-9）からも、目安として通電開始後 25 分で約500℃の温度上昇が期待される。

2-4 アーク・スラグ処理過程の成分変化

2-4-1 アーク・スラグ処理過程の炭素量と硫黄量の変化

実験炉あるいは実機炉を用いたアーク・スラグ処理実験を実施した。実験炉は2009年度製作して（財）広島市産業振興センター内に設置したものを、実機炉は2010年に度製作して木下製作所・工場内に設置したものである。

アーク・スラグ処理過程で顕著な量変化が認められた元素はC, S, Al, Mg, Ca, O, Nであった。O量とN量および両者の関連に関しては懸濁化合物との関係で次章に記述する。CとSの経時変化を図2-10～12に示す。

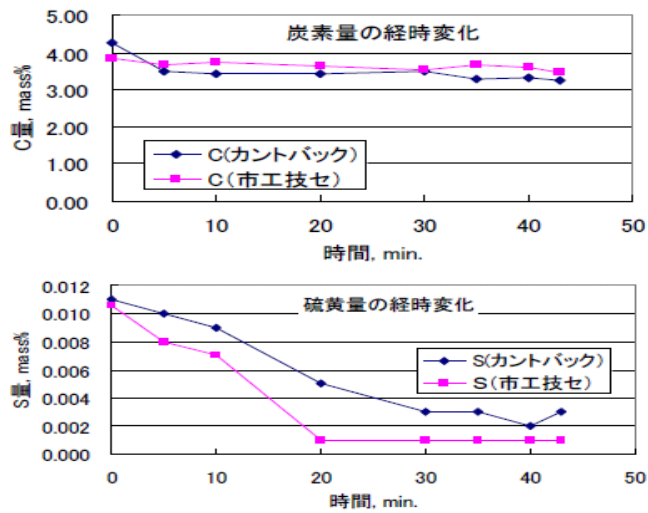


図2-10 炭素量と硫黄量の経時変化 (実験炉2010. 9. 10)

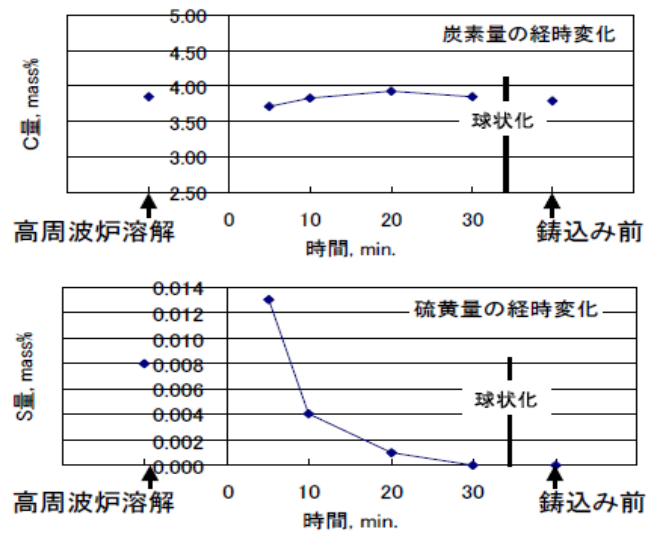


図2-11 炭素量と硫黄量の経時変化 (実機炉2010. 12. 18)

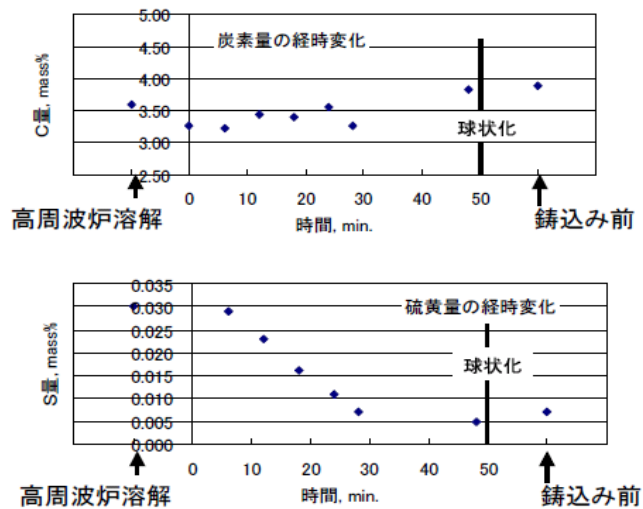


図2-12 炭素量と硫黄量の経時変化 (実機炉2011. 1. 22)

実験炉の実験（図 2-10）では C 量は若干減少傾向がみられる。実機炉（図 2-11, 12）では C 量は最初加炭したため増加傾向を示している。実験炉は炉上部の密閉が十分でないため酸化性雰囲気となり脱炭傾向になるのに対して、実機炉は粉塵の飛散を抑制し集塵機を装備するため密閉度を高めているため、CO+CO₂ 混合気体雰囲気になっているため溶湯温度が低い間は C の激しい酸化は起こり難いと考えられる。しかし、最高温度に近づくと溶湯中の C の酸化によって急激な脱炭減少が認められる。

S に関しては実験、実機炉の両方で脱硫傾向が認められる（図 2-10~12）。アーク・スラグ処理炉への注湯の後、溶湯の温度が低いにも拘わらず通電初期から強い脱硫傾向がみられる。電極棒から僅かに離れた温度測定位置の温度が低くても、熱源のアーク直下での温度は非常に高いので、ここで強い脱硫現象が進行していると思われる。

2-4-2 スラグの組成の変化と溶湯組成への影響

Al 量、Mg 量と Ca 量の経時変化を図 2-13~15 に示す。これらの元素はいずれの場合も増加している。

Al 量は小型実験炉（図 2-14）と直前の処理で生成したスラグを一部残して石灰を追加して操業した実機炉（図 2-16）で 0.01mass%まで増加し、はじめから新しい石灰添加で操業した実機炉（図 2-15）で 0.007mass%まで増加している。

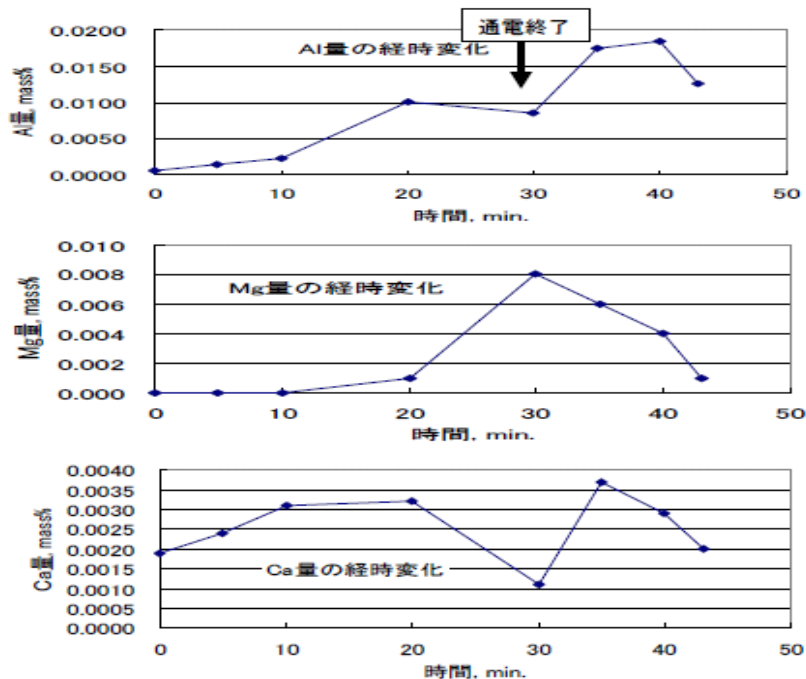


図2-13 アルミニウム量、マグネシウム量とカルシウム量の経時変化（実験炉 2010. 9. 10）

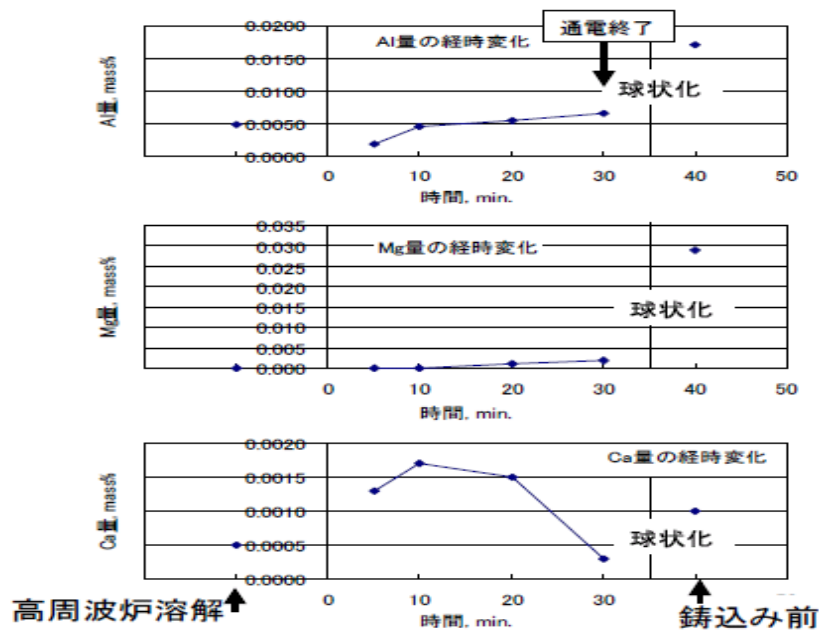


図2-14 アルミニウム量、マグネシウム量とカルシウム量の経時変化（実機炉 2010. 12. 18）

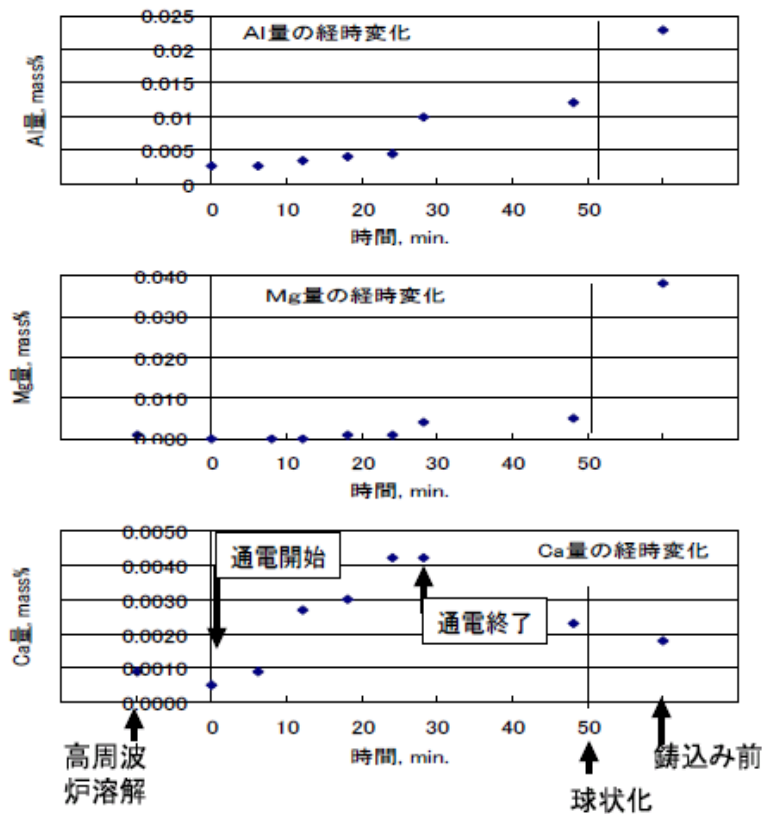


図2-15 アルミニウム量、マグネシウム量とカルシウム量の経時変化（実機炉 2011. 1. 22）

Mg 量は小型実験炉（図 2-13）と直前の処理で生成したスラグを一部残して石灰を追加して操業した実機炉（図 2-15）でそれぞれ 0.008, 0.005mass%まで増加し、はじめから新しい石灰添加で操業した実機炉（図 2-16）で 0.002mass%まで増加している。

Ca 量は小型実験炉（図 2-13）と直前の処理で生成したスラグを一部残して石灰を追加して操業した実機炉（図 2-15）でそれぞれ 0.003, 0.004mass%まで増加し、はじめから新しい石灰添加で操業した実機炉（図 2-15）で 0.0015mass%まで増加している。

これらの元素の増加量はいずれも、はじめから新しい石灰を用いた実機炉の操業（図 2-13）で最も少ない。

このような元素増加の原因として、石灰あるいは処理炉の内張りに使用した耐火材（マグネシア）からの侵入が考えられたのでこれらの組成分析を行って、表 2-1 が得られた。

生石灰とマグネシアの主な不純物は SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MnO , MgO であった。石灰とスラグの組成を比較してみると、スラグで SiO_2 の増加が著しい。スラグの分析試料採取場所によって、結果のばらつきが大きいことが予想されるが、石灰のスラグ化に伴って Al_2O_3 と FeO の増加が観察される。 SiO_2 と FeO の増加はマグネシアと溶湯の酸化物成分の移行によるものと考えられる。

表 2-1 石灰、マグネシアおよびスラグの組成

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	
石灰(CaO)	● 0.02	● 0.08	● 0.1	92.07	● 0.01	0.65	
マグネシア	3.3	0.46	0.44	1.7	0.03	71.6	17.3(注1)
マグネシア(蛍光X線)	4.5	0.7	1.1	2.2		89.5	
注1: 黄土色の不溶沈殿物							
	増加	増加	増加		増加		
溶湯精錬後のスラグ	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	
11月3日	↓ 10.8	↓ 0.97	↓ 4.49	83.22	↓ 0.06	0.56	
12月18日	9.4	0.08	8.6	84.5	0.06	0.23	

溶湯のアーキ・スラグ処理過程の温度上昇に伴って増加する元素の挙動は図 2-16 のように考察される。

Al、Mg、Ca は Al_2O_3 、 MgO 、 CaO の形でスラグから直接あるいはマグネシア→反応層→スラグへ移行した後、超高温のアーキ近傍で C 還元されて溶湯に侵入すると考えら。アーキ放電の制御や懸濁物除去の効率化を図るためにスラグ組成を調節する必要があるとしても、耐火材からの微量元素の侵入を前提に考えなければならない。

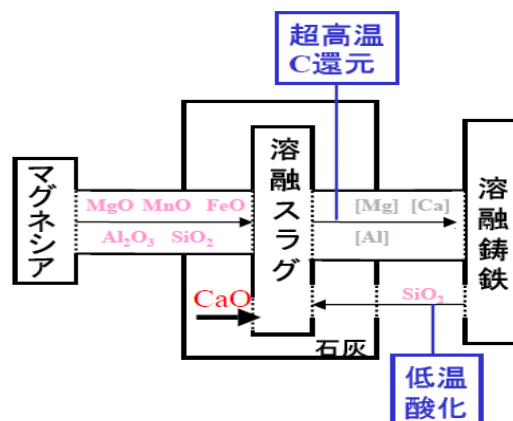


図 2-16 スラグ、耐火材からの溶湯への元素の侵入

第3章 アーク・スラグ処理過程の酸素量と窒素量の変化

鑄鉄溶湯に懸濁あるいは固体鑄鉄に介在する化合物として、酸化物、硫化物および窒化物が考えられる。酸化物と硫化物は溶湯のアーク・スラグ処理で低減が期待される化合物であり、窒化物はスチール・スクラップからの導入が予測されて溶湯性状と鑄鉄性質に影響をおよぼすと考えられる化合物である。本章ではこれら化合物の構成主元素のOとNの量を調べた。

3-1 アーク・スラグ処理過程の酸素量の変化

高周波炉溶解の後アーク・スラグ処理炉に注湯して温度が低下した後、通電開始して温度上昇し始めた前期にO量が増加する(図3-1)。アーク・スラグ処理炉に注湯した直後には内張り耐火材と投入された石灰からの水分とその分解による酸素の吸収が原因と考えられる。高周波誘導溶解後のO量は約20 ppmであるが、この時期のO量は50~60 ppmに上昇している。しかし、このように非常に高いO量にも拘わらず、両者の温度は通電開始から約20~30分で1800℃あるいはこれ以上に達し、Oは約5ppmあるいはそれ以下にまで脱酸される。

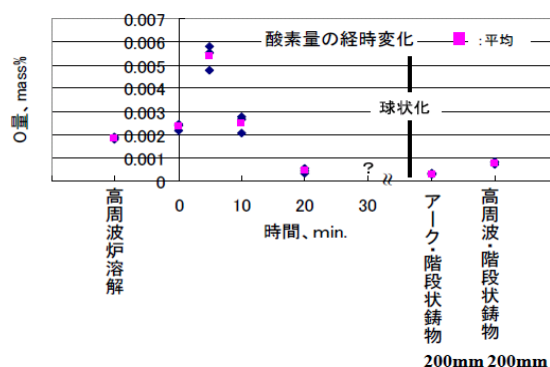


図3-1 酸素量の経時変化 (実機炉 2010. 12. 18)

3-2 アーク・スラグ処理過程の窒素量の変化

O量の変化とは違って、アーク・スラグ処理過程にN量は増加傾向を示す(図3-2)。従来の研究によると、OやSの増加あるいは溶湯表面に酸化膜が生成し易い条件でNの気相からの侵入が抑制される。溶湯温度が低下している段階では、溶湯表面に酸化膜が生成しているため気相からのN量の侵入が阻害されるが、溶湯温度が上昇しO量が減少するにしたがってスラグ領域外の石灰下溶湯表面の酸化膜が減少・消滅するにしたがって窒素吸収量が増加すると考えられる。このアーク・スラグ処理にともなうN量の増加は脱酸、脱硫とともに本プロセスの重要な特徴である。

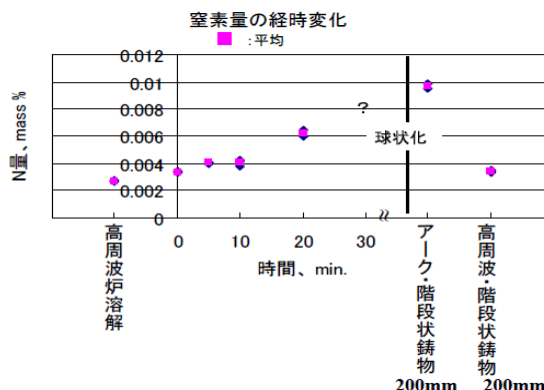


図3-2 窒素量の経時変化 (実機炉 2010. 12. 18)

3-3 アーク・スラグ処理工程の課題と改善

安定したアーク・スラグ処理操業でしばしば、処理過程で Si 量と C 量の減少が観察された。アーク・スラグ処理は溶解の最後の工程であるので、最終成分（特に基本成分である C, Si）調整の機能が強く望まれる。

アーク・スラグ処理工程の条件を変えた実験結果から、C, Si 量の変動を少なくするためには、脱酸、脱硫効果を維持できる範囲内で、昇温速度を大きくして低温時間を短くした後、アーク電力を抑制して到達最高温度を低くして、高温保持時間を短くするプロセスが望ましいという結論に至った。

第4章 酸素と窒素の昇温分析

材料を黒鉛のつぼ中で溶解した時、酸素が材料あるいはつぼに由来する C と反応して発生する CO ガスの量を調べることによって材料中の酸素量を測るのが酸素分析の原理である。酸素が酸化物で存在するとき、これが C によって還元される最低温度は酸化物の種類によって異なる。分析温度を低温から高温に上昇させるとき、材料中に存在する酸化物の種類に対応した温度で酸素が検出され、その温度によって酸化物の種類が推定できるはずである。同様の昇温分析を N についても行った。

4-1 アーク・スラグ処理過程における酸素の昇温分析曲線の変化

図 4-1 にアーク・スラグ処理過程における O の昇温分析曲線の変化を示す。それぞれの測定曲線の積分値から O 量が求められる。アーク・スラグ処理初期に 1400~1450°C, 1650~1700°C, 1800~1900°C のピークが認められ、O 量が増加するアーク・スラグ処理中期に高温側のピーク値が高くなっている。その後脱酸が進行してピーク値は全体的に下がって、O 量が著しく低下する。高周波誘導炉溶解溶湯、アーク・スラグ処理溶湯ともに、球状化・接種処理によって酸素量はさらに低下する（図 4-2）。

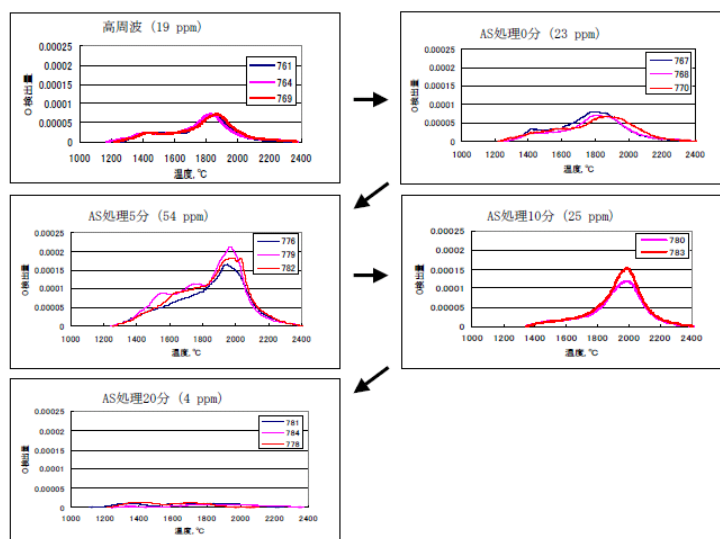


図 4-1 アーク・スラグ処理過程における酸素の昇温分析曲線の変化
(実機炉 2011. 12. 18)

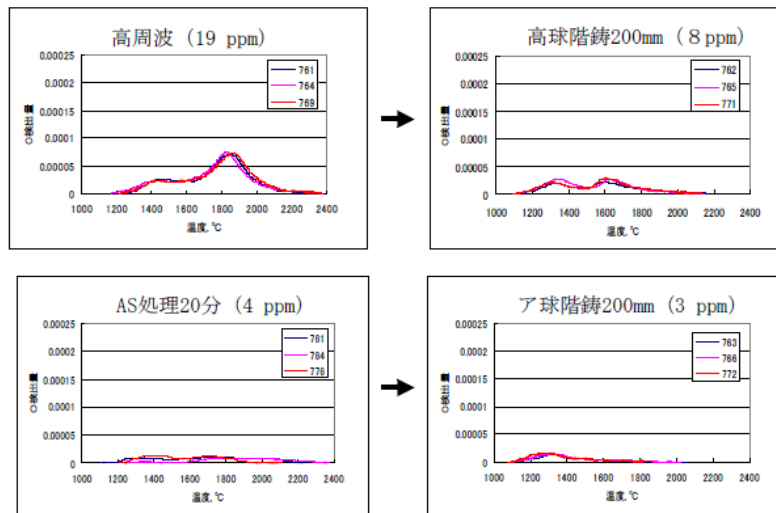


図4-2 球状化・接種、鑄造による酸素の昇温分析曲線の変化
(実機炉 2011. 12. 18)

4-2 アーク・スラグ処理過程における窒素の昇温分析曲線の変化

図 4-3 に実機炉によるアーク・スラグ処理過程における窒素 の昇温分析曲線の変化を示す。それぞれの測定曲線の積分値から N 量が求められる。実験炉の場合と同様に実機炉ともにアーク・スラグ処理初期から中期にかけて 1800~2000℃のピークが認められ、O 量が減少し N 量が増加する中期から後期にこれらのピーク値が低温側に移りながら、ピーク値は全体的に上昇している。

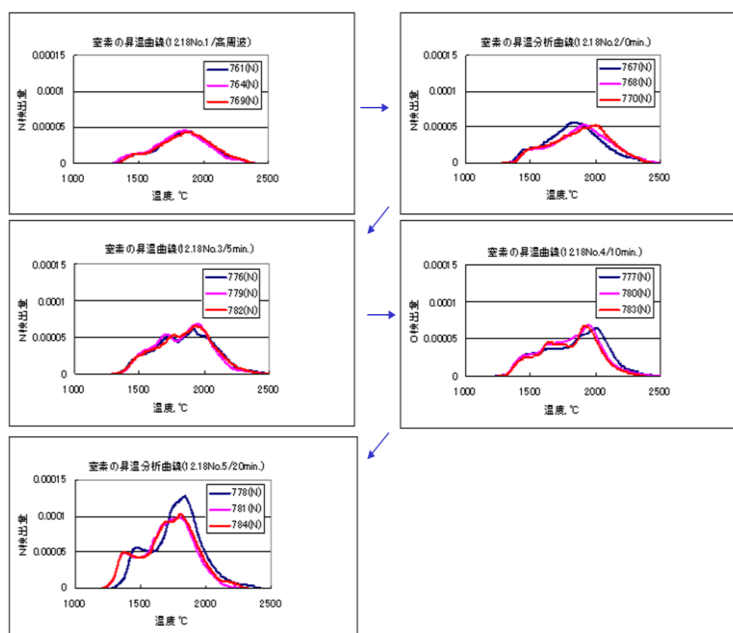


図4-3 アーク・スラグ処理過程における窒素の昇温分析曲線の変化
(実機炉 2011. 12. 18)

4-3 昇温分析曲線と酸化物の形態

酸化物に対応して酸素昇温分析曲線にどのような温度で酸素検出量のピークが現れるかを明らかにするため、人為的に純粋酸化物を含ませた溶鉄の昇温分析曲線を求めた。また、2010 年度の EPMA 分析結果によると、数種類の酸化物が共存して観察されたので、2011 年度では超小型アーク炉で合成して作成した複合酸化物を含ませた溶鉄の昇温分析曲線を調べた。種々の酸化物含有試料の昇温分析曲線の結果から、分析試料の昇温分析曲線に含まれる酸化物の種類を推定した。さらに、分析試料の昇温分析曲線を数種類の正規分布に分解して推定した酸化物に含まれる酸素量を推定した。

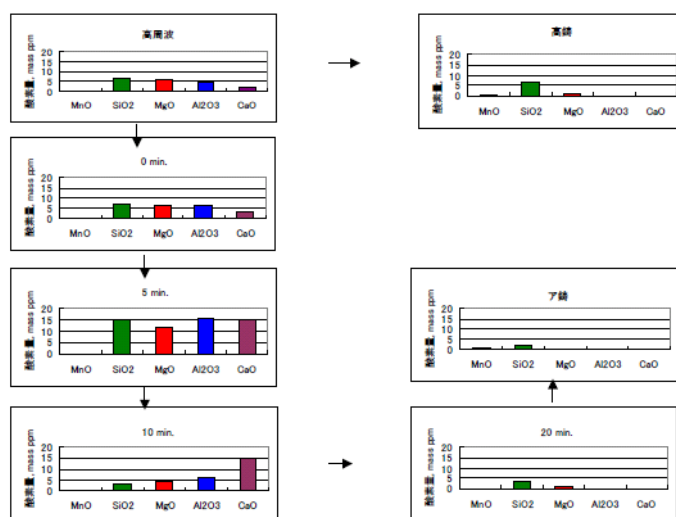


図4-4 アーク・スラグ過程における酸化物形態の推移(図4-1に対応)

このような方法でアーク・スラグ過程の酸化物を推定した結果の例を図4-4に示す。酸化物は MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO であり、特に酸化期にこれらの量が増加し、その後溶湯の温度上昇につれて酸性酸化物の SiO_2 から還元が始まり、最終的に全ての酸化物成分の量が非常に少なくなっている。

第5章 鋳鉄溶湯中介在物の EPMA, TEM 観察

溶湯から吸引採取した試料を酸素（と窒素）の昇温分析に供して、その種類と量を推定したが、この試料の中に含まれる化合物を EPMA と TEM によって直接観察することによって、その種類を確認した。

5-1 観察試料

図5-1は EPMA と TEM 観察に用いた酸素・窒素昇温分析用試料の昇温分析曲線(図4-1, 3 ; アーク・スラグ処理開始後5分と20分)である。

アーク・スラグ処理開始後5分では酸化期で非常に高い O 量を示し、その後低温・中温で炭素還元される酸化物が減少して高温還元酸化物だけが残り(図4-1)、最終的にこれも減少して本図20分後の図のように全温度で炭素還元される酸化物が非常に少なくなる。ここで、低温還元酸化物は MnO , SiO_2 、中温還元酸化物は MgO , Al_2O_3 、高温還元酸化物は CaO でありこれらは複合している可能性がある。ここでもわかるが、実材料の酸素昇温分析で 2000°C を大きく上回る温度でピークは見られない。

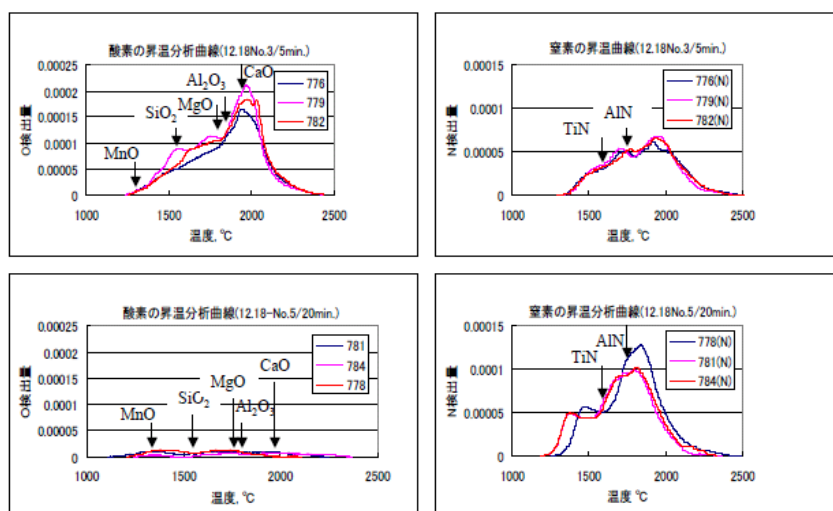
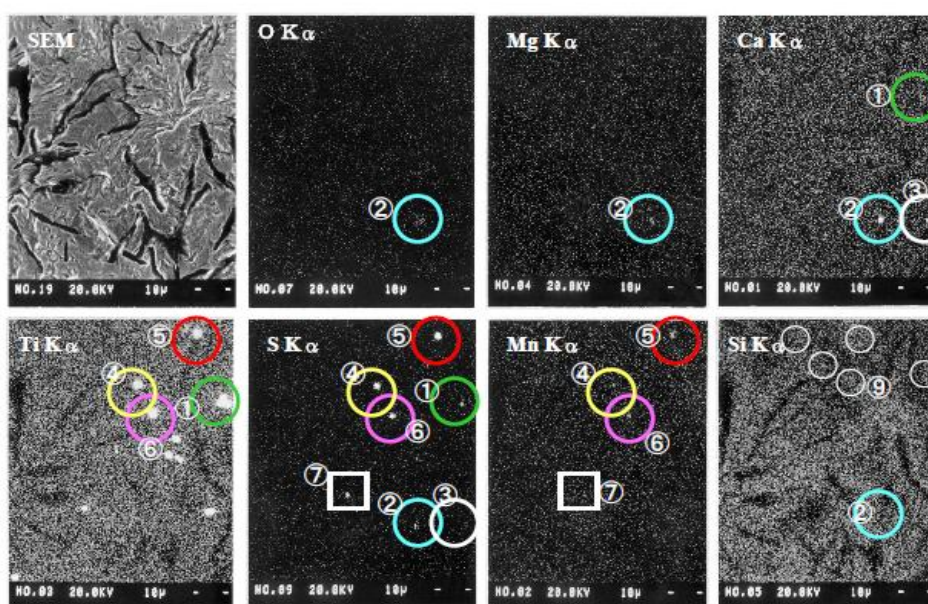


図5-1 アーク・スラグ処理過程中の酸素・窒素昇温分析曲線

5-2 EPMA 観察

アーク・スラグ処理時間が5分と20分の2つの酸素・窒素分析試料のEPMA分析を行った。図5-1は処理時間5分の試料（電解腐食）の分析結果の例である。EPMA分析において、酸素と窒素は特性X線の吸収が大きいため検出が極めて困難な元素である。Nに関しては検出不可能であり、Oに関しては、約1μm以上の介在物で、特性X線の取出し経路に凸部障害物がない場合にのみ検出されると考えてよい。そのため、EPMA分析結果から明確に窒化物と判断することは不可能で、酸化物に関しては介在物がかなり大きく、検出条件のよい場合にのみOの検出が可能で明確な判断が可能である。

図5-2のEPMA分析結果の共存元素から推定される化合物を表5-1に示している。別視野の結果を表5-2に示す。図5-2、表5-1の②は酸素の存在が明確に認められる化合物である。これにはMgO、CaO、SiO₂の酸化物、MgSあるいはCaSの硫化物の共存が推定される。同図、同表の①、④～⑧、表5-2の④と⑥のTiとMoの化合物を炭化物と推定した。



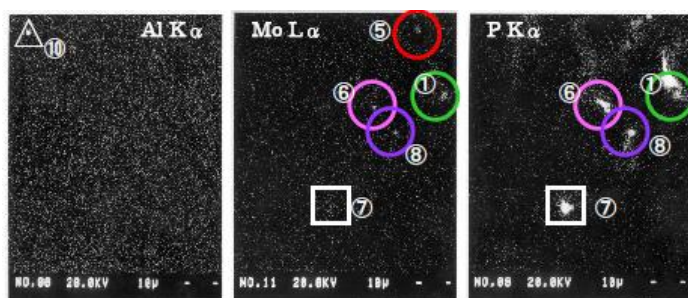


図5-2 アーク・スラグ処理(5分)溶湯吸引材(2010.12.18 No.3-A)のEPMA観察

表5-1 アーク・スラグ処理溶湯吸引材中の推定・介在化合物
(2110.12.18-5min. No.3-A)

	MnO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MnS	MgS	CaS	TiN	AlN	TiC	Mo ₂ C	Fe ₃ P
①								●			●	●	●
②		●?	●		●		●	●					
③								●					
④						●					●		
⑤						●					●	●	(●)
⑥						●					●	●	●
⑦						●					●	●	●
⑧												●	●
⑨		●?											
⑩				●?						●?			
⑪													
⑫													
⑬													
⑭													

表5-2 アーク・スラグ処理溶湯吸引材中の推定・介在化合物
(2010.12.18-5min. No.3-B)

	MnO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MnS	MgS	CaS	TiN	AlN	TiC	Mo ₂ C	Fe ₃ P
①		●					●	●					
②							●	●					
③								●					
④											●		
⑤						●							
⑥								●			●		
⑦		●			●								
⑧			●	●									
⑨		●											
⑩		●?											
⑪				●?						●?			
⑫													
⑬													
⑭													

5—3 TEM観察

EPMA 分析と同じ吸引材を電解分離して、そのフィルター濾過残渣を TEM 観察した。その結果の例を図 5-3 に示している。多くの場合、電子線回折によって酸化物の種類を判断することは不可能であったから、1μm 以下のサイズの粒子に対しては EDS 分析が有効である。EDS 分析の結果をまとめて表 5-3 に示す。

アーク・スラグ処理時間 5 分の試料で SiO₂ を主成分とする酸化物が多く、その他に Al₂O₃ を主成分とする酸化物が、アーク・スラグ処理時間 20 分の試料で SiO₂ を主成分とする酸化物が多く、その他に

MnO と FeO を主成分とする酸化物が観察された。

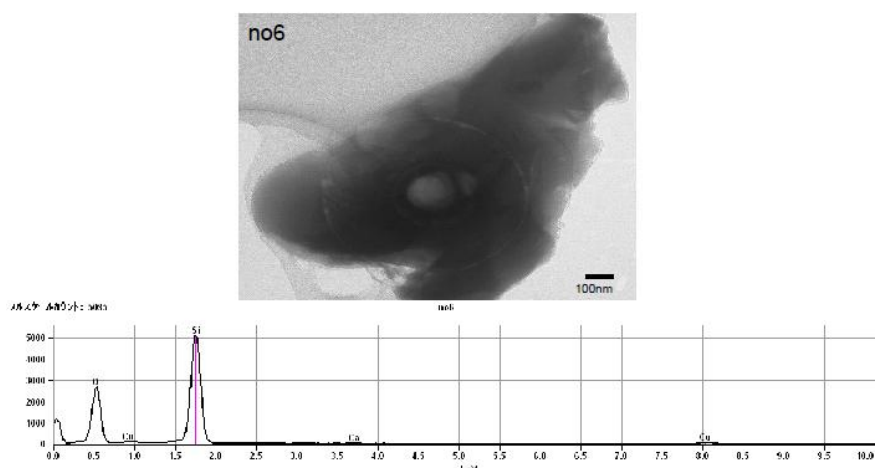


図 5-3 アーク・スラグ処理溶湯吸引材（2010. 12. 18 No. 3 (6)）電解分離残渣の TEM 像と EDS 分析（その 1）

表 5-3 アーク・スラグ処理溶湯吸引材・電解分離残渣の EDS 分析で観察された元素

試料	視野	N	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cr
No.3	no1		◎		◎	◎	◎			◎	◎
	no3		◎			◎				◎	
	no6		◎			◎		◎			
	no8		◎		◎	◎	◎			◎	
	no9		◎			◎					
No.5	no10		◎			◎					
	no3		◎			◎		◎		◎	
	no4	◎	◎		◎	◎			◎	◎	
	no4-2		◎		◎	◎	◎		◎	◎	
	no5		◎		◎	◎	◎			◎	
	no5-3		◎		◎	◎	◎			◎	
	no5-4		◎		◎	◎	◎			◎	
	no5-5		◎		◎	◎	◎			◎	

◎主な成分

第 6 章 アーク・スラグ処理球状黒鉛鑄鉄の組織と引張り性質

球状黒鉛鑄鉄高品質化の一つの課題は球状黒鉛鑄鉄の材料としての価値を高めることである。アーク・スラグ処理球状黒鉛鑄鉄の高品質化には、球状化の条件と材質、特に高靱延性化の検討は不可欠である。

6-1 球状化条件

アーク・スラグ処理の脱硫効果によって溶湯の S 量は低い場合、0.001~0.002 mass%程度まで低下する。同時に脱酸効果によって低 O 量になるので、球状黒鉛の不均質核（酸化物、硫化物）は極端な不足状態に陥り、チル化傾向が強くなる。そこで、本研究ではアーク・スラグ処理溶湯の球状化処理時に不均質核生成(MgS)を促すために S を添加した。

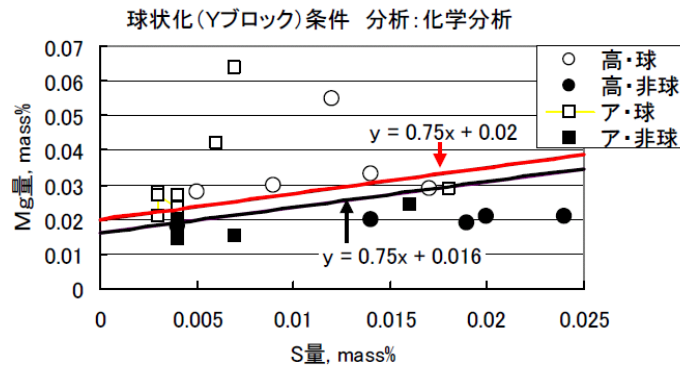


図6-1 球状化・接種後（鋳込み前）のS量と残留Mg量

図6-1に示すように、球状化条件はS量と残留Mg量によって決まっている。測定される残留Mg量、 $[\%Mg]_{total}$ は次式のような内訳で構成されていると考えられる。

$$[\%Mg]_{total} = [\%Mg]_{sol.} + [\%Mg]_{\langle MgS \rangle} + [\%Mg]_{\langle MgO \rangle}$$

ここで、 $[\%Mg]_{sol.}$ は溶解Mg量、 $[\%Mg]_{\langle MgS \rangle}$ は硫化物MgS中のMg量、 $[\%Mg]_{\langle MgO \rangle}$ はMgO中のMg量である。原子量は $Mg=24$ 、 $S=32$ 、 $O=16$ であるから、SとOが全てMgSとMgOの形態で存在しているとすれば、残留Mg量は次式で表される。 $[\%Mg]_{total} = [\%Mg]_{sol.} + 0.75 [\%S] + 1.5 [\%O]$ これまでの測定から、 $[\%O]$ は無視できるほど小さいので、S量だけの関数で表すと、

$$[\%Mg]_{total} = [\%Mg]_{sol.} + 0.75 [\%S]$$

が得られる。図6-1のデータにおける球状化（球状化率 $\geq 80\%$ ）条件の最小Mg量の線から $[\%Mg]_{sol.} = 0.016$ と推定される。これはすなわち、球状化のためには溶解Mg量が0.016%以上必要であることを意味している。データのばらつきなどを考慮すると、安全を考えて残留Mgは

$$[\%Mg]_{total} > 0.020 + 0.75 [\%S]$$

に管理することが推奨される。

6-2 引張り性質

図6-2はアーク・スラグ処理・球状黒鉛鑄鉄の引張り強さと伸びを示している。ここで規格はJISによる規定であり、データプロットには高周波炉溶解溶湯のデータも参考に示している。高周波炉溶解溶湯の場合の $Mn\% \approx 0.35$ 以外のMn量は約0.5%であるから、低強度・高延性の材料の製造にはMn量を少なくする必要があることを示唆している。

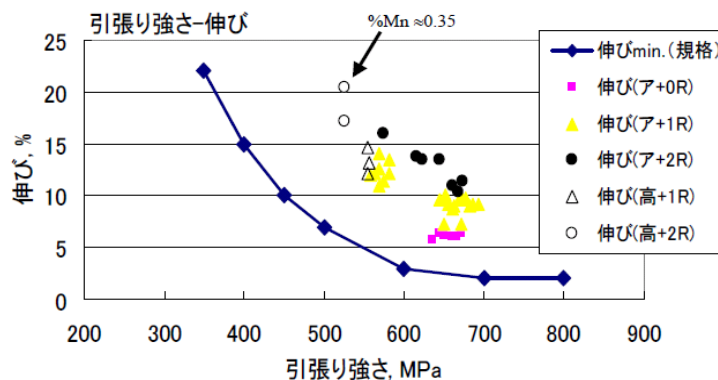


図6-2 アーク・スラグ処理・球状黒鉛鑄鉄の引張り性質

JIS規格のプロット曲線から遠ざかるほど、引張り靱性が良好と考えられるので、特に高強度領域で、アーキ・スラグ処理とC, Si 量の最適化によって強靱球状黒鉛鑄鉄の製造が期待される。

6-3 アーク・スラグ処理球状黒鉛鑄鉄製造における材質管理

アーキ・スラグ処理球状黒鉛鑄鉄製造の技術要点は（１）C, Si 量とCE 値、（２）S, Mg 量であるが、これらの管理によって最低限、球状化が達成されているかどうかの判定が現場でできることが望ましい。炉前溶湯管理装置（型式：NSP-3602、ニッサブ）を用いてCE 値の測定と同時に球状化率の判定を行って現場の溶湯管理に適用できるかどうかを調べた。

表 6-1 炉前溶湯管理装置で測定した球状化率の例

溶解日 (溶解番号)	溶解法	初晶点	過冷点	共晶点	ピーク温度	球状化率	球状化率 (画像処理)
2011.12.10①	高周波	1138℃	1138℃	1143℃	1198℃	83.6	87.8
2011.12.10②	アーキ・スラグ処理	1178	1129	1136	1232	72.1	
2012.01.21①	高周波	1147	1146	1146	1149	80	82.2
2012.01.21②	アーキ・スラグ処理	1145	1128	1136	1255	70.5	75.7

熱分析曲線の特徴点（初晶点、過冷点・・・等）から球状化率を判定するもので、表 6-1 の結果から画像処理による結果との対応は良い。

炉前溶湯管理装置による熱分析で球状化を判定する方法では冷却速度一定の冷却曲線を用いるので、これは溶湯性状の検査といってよいであろう。そこで、冷却速度の異なる階段状試験鑄物の球状化を超音波探傷器（型式：USM35X-JE、日本クラウトクレマー）による音速測定で判定し、凝固後の鑄物への適用を検討した。

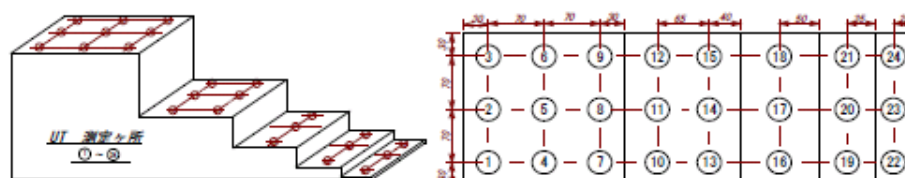


図 6-3 超音波探傷器による球状化の判定に用いた階段状試験鑄物の測定箇所

図 6-3 に示す階段状鑄物の各段の測定箇所に対して得られた超音波探傷器の音速測定による球状化の判定結果を表 6-2 に示す。

表 6-2 超音波探傷器による球状化の判定

5400m/s以上をダクティルとする									
測定場所	1	2	3	4	5	6	7	8	9
アーク炉	5423	不	5420	5433	不	不	5448	不	5404
高周波炉	5569	5574	5576	5560	5558	5568	5563	5508	5569
測定場所	10	11	12	13	14	15			
アーク炉	5415	5326	5402	5422	5393	5386			
高周波炉	5589	5509	5593	5586	5559	5583			
測定場所	16	17	18	19	20	21	22	23	24
アーク炉	5433	5456	5438	5453	5468	5445	5700	5647	5621
高周波炉	5584	5596	5572	5606	5650	5637	5714	5859	5777

表 6-2 の結果をみると、測定された音速が冷却効果も反映した球状化状況をよく表しているので、画像処理による J I S 基準の球状化率で検定しておく現場管理技術として有効に利用できる。

第 7 章 アーク・スラグ処理のドロス欠陥防止効果

球状黒鉛鑄鉄の高品質化のもう一つの課題は、鑄造欠陥の防止である。大物鑄物でしばしば表面に観察されるドロス欠陥は加工しを大きくして歩留まりを悪化させるだけでなく、加工表面にわずかにでも残存するとこれが疲労強度を著しく低下させる。そこで本研究ではアーク・スラグ処理がドロス欠陥の防止に有効であるかどうかを調べた。

7-1 ドロス欠陥試験鑄物

図 7-1 にドロス欠陥試験鑄物の形状・寸法を、図 7-2 に鑄物概観を示している。湯口下にフィルターを設置している。この鑄物の湯口側上部表面にドロス欠陥が観察されることが明らかになった。

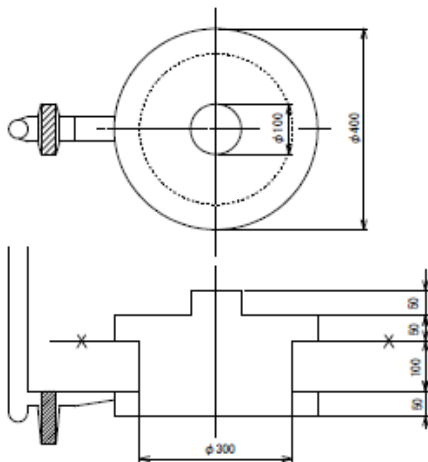


図 7-1 ドロス欠陥試験鑄物の形状



図 7-2 ドロス欠陥試験鑄物の概観

低品位のスクラップ（電柱廃材＋溶断スケール）を高周波溶解、アーク・スラグ処理してドロス欠陥試験鑄物を鑄造した。目視では鑄物表面の欠陥と黒皮に起因する模様を正確に識別することが困難であったので、定量化のために磁粉探傷器で詳細に調べた。磁粉探傷画像上で 2mm 以上の大きい欠陥だけを数えて得られた結果が図 7-3 である。高周波炉溶解鑄物で欠陥が多く観察されるが、これをアーク・スラグ処理

して得られた鋳物では欠陥は全く観察されない。これはアーク・スラグ処理にはドロス欠陥防止の効果があり、低品位スクラップも鋳物用溶解材料として使用できることを意味している。

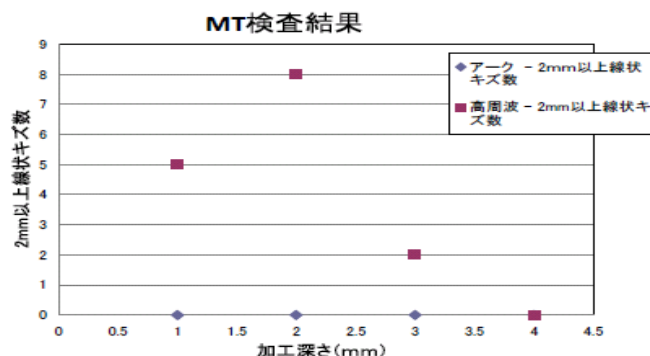


図 7-3 磁粉探傷器によるドロス欠陥出現頻度 (2011. 12. 10 溶解鋳物)
 鋳込み温度：高周波-1403°C, アーク-1407°C

7-2 ドロス欠陥の EPMA 観察

図 7-4 に EPMA 観察結果の例を示す。この例でも分かるように、欠陥は $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (一部 CaO を含む) の 3 元系酸化物あるいはその凝集体で構成される。欠陥の内部は場所によって MgO の濃度が高い部分、 SiO_2 の濃度が高い部分、 Al_2O_3 の濃度が高い部分があるが、基本的にこれらの 2 元あるいは 3 元複合酸化物あるいはその凝集体と考えてよい。

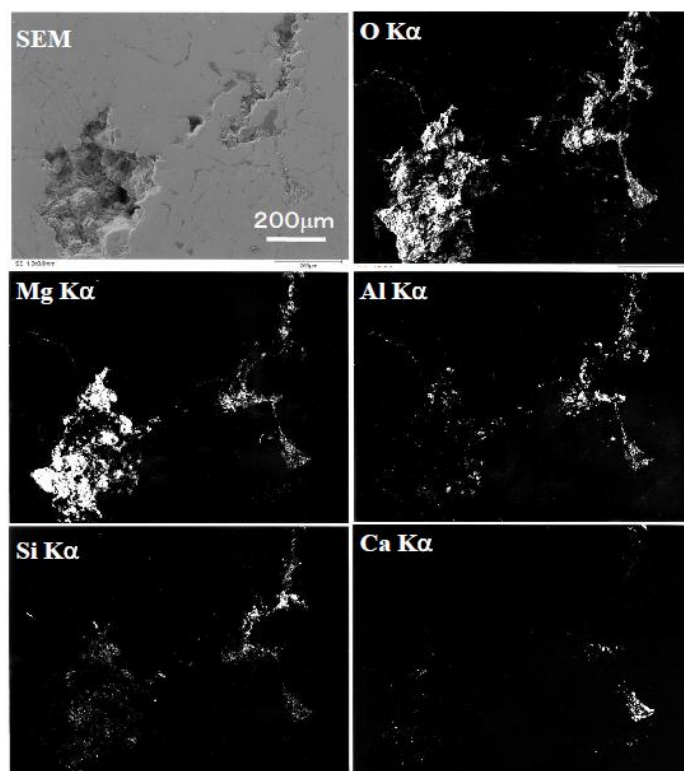


図 7-4 EPMA 観察結果 (試料上面：1-3)

以上の結果より、ドロス欠陥の実態は Mg が主元素の複合酸化物あるいはその凝集体であると結論された。これは明らかに球状化処理によって生成される酸化物である。しかし、球化・接種処理後の酸素量は高周波炉溶解とアーク・スラグ処理溶湯で非常に少なく、大きな差は認められない。アーク・スラグ処理によってドロス欠陥を防止できる理由を酸素分析された溶湯に代表される溶湯の酸素に求めることは難しい。事実、この高周波炉溶解溶湯を球状化処理して Y ブロックに casting した材料の引張り性質は FCD500-2R の高材質を示している。

しかし、EPMA 分析結果から分かったように、酸化物欠陥は $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (一部 CaO を含む) の三元系酸化物あるいはその凝集体で構成される。溶解材料中の球状黒鉛鑄鉄物・戻り材の比率が多いと、これらの酸化物からなるノロやドロスの生成が多くなり鑄物中への混入の確率が多くなることが予想される。このような場合にも、アーク・スラグ処理によってこれらの酸化物を消滅させて、ドロス欠陥防止効果を発揮することが期待される。

第8章 全体総括

鑄造工程はシーケンシャルにいくつかのプロセス要素を重ね、鑄型への注湯で完結する。本工程の場合、造型 (鑄型作成) を除いて材料の流れだけに注目すると、①高周波誘導炉溶解 (溶解材料)、②アーク・スラグ処理炉 (溶湯精錬)、③球状化・接種処理 (球状化・接種効果)、④注湯、の基本要素で構成される。

すべての過程で溶湯性状は変化するが、後工程の溶湯性状はすべての前工程の影響を受けた結果である。研究課題の中心は②アーク・スラグ処理炉 (溶湯精錬) であるが、実用上最も重要な点は③球状化・接種処理後の溶湯性状の改善である。

2011 年度は、2010 年度のアーク・スラグ処理実験炉の実験とその結果を踏まえ、②の溶湯精錬の基礎となるアーク・スラグ処理実機炉を設計・製作して、溶解実験を重ねながら装置を改善して安定した操業が可能になった。2011 年度は実機炉の操業安定化に努めると同時にアーク・スラグ処理溶湯の球状化・接種処理の最適化を探りながら球状黒鉛鑄鉄の高品質化を研究した。

アーク・スラグ処理過程の基本組成と微量元素量の変化を調べてその原因を明らかにした。特に強力な脱酸、脱硫はアーク・スラグ処理の特徴的な精錬効果である。しかし、アーク・スラグ処理初期の温度低下時に塩基性スラグを生成させるために投入する石灰から水分が侵入して溶湯の酸化が起こる。一時的には O 量が高周波炉からの注湯時よりも増加するが、溶湯の温度上昇に従って急激な脱酸が起こって低 O 量が達成される。この脱酸過程では、低温還元酸化物 (MnO , SiO_2) から中温還元酸化物 (MgO , Al_2O_3)、高温還元酸化物 (CaO) へと順次減少してゆく。EPMA 分析の結果によると、多くの酸化物は複合酸化物を作り、硫化物と共存している。また TEM, EDS 分析の結果によると $0.01\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \mu\text{m}$ オーダー・サイズの微粒酸化物が観察され、特に SiO_2 の観察頻度が高かった。

高周波誘導炉からアーク・スラグ処理に注湯した後の酸素富化にも拘わらず、結果的に極低酸素量が達成できることは、高周波誘導炉溶解の溶湯性状がどうであれ、溶解さえ可能であれば、アーク・スラグ処理で低酸素溶湯が得られることを示している。

アーク・スラグ処理溶湯の球状化条件の管理を適切に行えば、高材質 (高靱延性材料) の球状黒鉛鑄鉄を製造できる期待がもてる。特に高強度材料の高延性化に効果を発揮する。これはアーク・スラグ処理によって、特に高強度材料の延性に敏感である非金属介在物 (酸化物、硫化物) の確率的混入量を減少させるためと思われる。

非金属介在物が原因の欠陥 (たとえばドロス欠陥) の原因は主として MgO , Al_2O_3 , SiO_2 などの酸化物の凝集体である。高周波溶解の場合、本体鑄物の酸素量が機械的性質に問題を生じるほど多くない場合でもこれらの欠陥を発生することがあるが、アーク・スラグ処理によってこれを防止することができる。これは仮に高周波溶解溶湯の酸素量と酸化物が多い場合でも、アーク・スラグ処理によってこれを消滅させて、

球状化・接種によって発生するスラグ量を低減させる効果を持つ。特に球状黒鉛鑄鉄の戻り材に起因する蓄積性をもつ高塩基性酸化物（主に MgO 、 Al_2O_3 、 CaO を多く含む酸化物）のC還元はアーク・スラグ処理の重要な技術的役割である。